

Composition for cosmetic or dermatological use containing a triblock copolymer

Publication number: DE60221198 (T2)

Publication date: 2008-04-10

Inventor(s): L ALLORET FLORENCE [FR]

Applicant(s): OREAL [FR]

Classification:





- international: A61K8/72; A61K8/90; A61K8/00; A61K8/02; A61K8/06; A61K8/30; A61K8/31; A61K8/33; A61K8/34; A61K8/36; A61K8/362; A61K8/365; A61K8/37; A61K8/40; A61K8/41; A61K8/42; A61K8/46; A61K8/49; A61K8/60; A61K8/67; A61K8/73; A61K8/81; A61K8/86; A61K8/89; A61K8/891; A61K8/96; A61K8/97; A61K8/99; A61Q1/00; A61Q1/02; A61Q1/14; A61Q3/02; A61Q3/04; A61Q5/00; A61Q5/12; A61Q17/04; A61Q19/00; A61Q19/08; A61K8/72; A61K8/00; A61K8/02; A61K8/04; A61K8/30; A61K8/96; A61Q1/00; A61Q1/02; A61Q1/14; A61Q3/02; A61Q3/04; A61Q5/00; A61Q5/12; A61Q17/04; A61Q19/00; A61Q19/08

- European: A61K8/90; A61Q19/00; A61Q19/08

Application number: DE20026021198T 20020625

Priority number(s): FR20010009614 20010718

Also published as:

 EP1281395 (A1)
 EP1281395 (B1)
 US2006134053 (A1)
 US2003059391 (A1)
 US6994846 (B2)

more >>

Abstract not available for DE 60221198 (T2)

Abstract of corresponding document: **EP 1281395 (A1)**

The use of one or more hydrosoluble or hydrodispersible triblock polymers of structure B-A-B where A is a hydrosoluble ionic block forming 50 wt.% or more of the polymer and B a hydrophobic block to gel and/or thicken a cosmetic and/or dermatological composition comprising one or more aqueous phases and the compositions themselves.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 21 198 T2** 2008.04.10

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 281 395 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 21 198.0**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 291 582.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **25.06.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.02.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **18.07.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.04.2008**

(51) Int Cl.⁸: **A61K 8/90** (2006.01)

A61K 8/06 (2006.01)

A61Q 19/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

0109614 18.07.2001 FR

(73) Patentinhaber:

L'OREAL, Paris, FR

(74) Vertreter:

BEETZ & PARTNER Patentanwälte, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(72) Erfinder:

L'Alloret, Florence, 75013 Paris, FR

(54) Bezeichnung: **Zusammensetzung zur kosmetischen oder dermatologischen Verwendung enthaltend ein Drei-block-Copolymer**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Anmeldung bezieht sich auf eine kosmetische und/oder dermatologische Zusammensetzung, die in Form einer O/W-Emulsion vorliegt und die mindestens ein Blockpolymer enthält, und ihre Verwendungen in der Kosmetik oder Dermatologie, besonders für die Pflege, die Reinigung, den Schutz und/oder zum Schminken von Keratinsubstanzen (Haut, Schleimhäute, Keratinfasern, wie Haare und Wimpern).

[0002] Die kosmetischen Zusammensetzungen und insbesondere solche, die für die Pflege oder die Reinigung der menschlichen Haut oder der Haare vorgesehen sind, enthalten meistens eine wässrige Phase, die mit einem oder mehreren Verdickungsmitteln oder Gelbildnern geliert, d. h. eingedickt ist. Es kann sich beispielsweise um Lotionen handeln, die wässrige Lösungen sind, die keine Ölphase enthalten, oder Emulsionen, bei denen es sich um direkte Öl-in-Wasser-Emulsionen (O/W), die eine Fettphase oder Ölphase aufweisen, die in einer kontinuierlichen wässrigen Phase dispergiert ist, oder inverse Wasser-in-Öl-Emulsionen (W/O) handeln kann, die eine in einer kontinuierlichen Ölphase dispergierte wässrige Phase enthalten. Hier werden unter "Emulsionen" sowohl Dispersionen verstanden, die in Abwesenheit von emulgierenden grenzflächenaktiven Stoffen gebildet werden, als auch Emulsionen, die in Gegenwart von emulgierenden grenzflächenaktiven Stoffen hergestellt werden.

[0003] Die Öl-in-Wasser-Emulsionen sind auf dem Gebiet der Kosmetik sehr beliebt, da sie sich aufgrund der Gegenwart von Wasser in der äußeren kontinuierlichen Phase beim Auftragen auf die Haut weicher, weniger fettig, frischer und leichter anfühlen als die Wasser-in-Öl-Emulsionssysteme.

[0004] Die Art der Verbindungen, die zum Gelieren der wässrigen Phase verwendet werden, und ihr Gehalt in der Zusammensetzung sind von dem Typ der gewünschten Textur abhängig, die von fluiden Lotionen bis zu mehr oder weniger dickflüssigen Emulsionen reichen kann, bei denen es sich um Milche oder Cremes handeln kann. Die in der Kosmetik hauptsächlich verwendeten Verdickungsmittel oder Gelbildner sind unter den folgenden Verbindungen ausgewählt:

- natürlichen Polymeren, wie Xanthangummi und Guargummi oder auch Cellulosederivaten, Stärkeverbindungen und Alginaten. Diese Verbindungen führen nicht zu ausreichend guten kosmetischen Eigenschaften, als dass sie alleine als Verdickungsmittel oder Gelbildner verwendet werden könnten. Ihre natürliche Herkunft kann ferner zu Problemen in Hinblick auf die Reproduzierbarkeit bei den einzelnen Rohstoffchargen führen, was in einer Streuung des Gelbildungsvermögens zum Ausdruck kommt;
- vernetzten polymeren Gelbildnern, wie den Carbopol-Produkten, die von der Firma Goodrich angeboten werden, oder 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäurepolymeren, die vernetzt und zumindest teilweise neutralisiert sind, wie beispielsweise das Produkt, das unter der Bezeichnung Hostacerin AMPS von der Firma Clariant erhältlich ist. Diese vernetzten Gelbildner erfordern jedoch eine spezielle Vorgehensweise bei der Dispersion in Wasser oder in der Ölphase, um reproduzierbare Viskositätsniveaus zu erhalten. Es wurden verschiedene Gelbildner vorgeschlagen, um diesen Dispersionsproblemen abzuweichen, wie beispielsweise die Carbopol-Produkte ETD, bei denen es sich um spezielle so genannte "leicht zu dispergierende" Carbopole handelt (ETD = "Easy To Disperse"), oder auch in einem Öl oder einem Gemisch von Ölen dispergierte vernetzte Gelbildner, wie das Polyacrylamid, das von der Firma Seppic unter der Bezeichnung Seeigel 305 angeboten wird. Die Dispersion der Carbopole ETD in Wasser macht jedoch eine spezielle Vorgehensweise beim Quellen des Polymers nötig, wohingegen die in Dispersion in einem Öl angebotenen Gelbildner immer eine Ölphase und grenzflächenaktive Stoffe in die Zusammensetzung einbringen.

[0005] Die genannten Gelbildner haben im Übrigen keine amphiphilen Eigenschaften, mit denen die Tröpfchen der in der kontinuierlichen Phase einer Emulsion dispergierten Phase stabilisiert werden könnten. Man muss daher entweder emulgierende grenzflächenaktive Stoffe einarbeiten, um stabile Emulsionen zu erhalten, oder nur geringe Mengenanteile an Öl (im Allgemeinen unter 10 %) einbringen und sehr gelierte Texturen vorsehen. Man versucht ständig, den Gehalt der emulgierenden grenzflächenaktiven Stoffe in den Emulsionen zu verringern, um sie noch unschädlicher für die Haut, die Augen und die Kopfhaut zu machen. Man möchte außerdem eine möglichst große Freiheit bei der Formulierung haben, d. h. eine Zusammensetzung herstellen können, die unabhängig vom Mengenanteil des eingebrachten Öls und unabhängig von der Viskosität der fertigen Zusammensetzung (mehr oder weniger ausgeprägte Gelbildung) stabil ist.

[0006] Es gibt vernetzte amphiphile Gelbildner, wie die Produkte, die von der Firma Goodrich unter der Bezeichnung Pemulen erhältlich sind, die es ermöglichen, dass sehr große Mengen Öl eingearbeitet werden können, die jedoch im Allgemeinen in Gegenwart von anderen hydrophilen Gelbildnern verwendet werden, da ihre Gelbildungseigenschaften und kosmetische Eigenschaften nicht groß und/oder nicht gut sind.

[0007] Es gibt also ein Bedürfnis für Verbindungen, die eine wässrige Phase gelieren können, damit eine große Spanne von Texturen erhalten werden kann, die gute kosmetische Eigenschaften aufweisen, die sich in Wasser leicht dispergiert lassen und deren Verdickungsvermögen/Gelbildungsvermögen reproduzierbar ist und die im Übrigen gelierende und gleichzeitig emulgierende Eigenschaften haben.

[0008] Die Anmelderin hat überraschend eine neue Gruppe von Blockpolymeren aufgefunden, die die Aufgabe der Erfindung lösen können. Diese Blockpolymere sind wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Polymere mit Dreiblockstruktur B-A-B, wobei A ein ionischer wasserlöslicher Polymerblock und B ein hydrophober Polymerblock ist; sie haben die Eigenschaft, eine wässrige Phase in Konzentrationen unter 15 Gew.-% zu gelieren. Diese Polymere ermöglichen eine große Spanne von Texturen mit guten kosmetischen Eigenschaften. Die Solubilisierung oder Dispersion der Polymere in Wasser ist einfach und die erhaltenen Gelbildungseigenschaften sind bei den verschiedenen Chargen reproduzierbar.

[0009] Mit diesen Polymeren können ferner kosmetische oder dermatologische Zusammensetzungen hergestellt werden, die eine wässrige Phase aufweisen, deren pH-Wert in einem großen Bereich schwanken kann, wobei sie gleichzeitig eine Viskosität besitzen, die bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen langzeitstabil ist. Sie ermöglichen außerdem die Realisierung von homogenen, nicht fließenden, keine Fäden bildenden, weichen, beim Aufbringen gleitenden und bei der Aufbewahrung stabilen Produkten.

[0010] Die vorliegende Erfindung betrifft eine als O/W-Emulsion vorliegende, kosmetische und/oder dermatologische Zusammensetzung, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie mindestens eine Ölphase und mindestens eine wässrige Phase mit mindestens einem wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polymer mit Dreiblockstruktur B-A-B enthält, wobei A ein ionischer wasserlöslicher Polymerblock und B ein hydrophober Polymerblock ist, wobei der Mengenanteil des Polymerblocks A mindestens 50 Gew.-% des Dreiblockpolymers beträgt.

[0011] Der Mengenanteil von mindestens 50 % des Polymerblocks A ermöglicht die guten Gelbildungseigenschaften des Polymers.

[0012] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die erfindungsgemäß als Gelbildner verwendeten Dreiblockpolymere einen ionischen wasserlöslichen Polymerblock A, der vollständig wasserlöslich ist, d. h. der überhaupt kein hydrophobes Monomer enthält, und einen hydrophoben Polymerblock B auf, der vollständig hydrophob ist, d. h. überhaupt kein hydrophiles Monomer umfasst.

[0013] Bevorzugte Dreiblockpolymere B-A-B, die einen vollständig wasserlöslichen ionischen Polymerblock A und einen vollständig hydrophoben Polymerblock B aufweisen, haben den Vorteil, dass sie leicht synthetisiert werden können und bei geringeren Konzentrationen zu einer ebenso guten Gelbildung führen wie die anderen Verbindungen.

[0014] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält daher bevorzugt mindestens eine wässrige Phase, die mindestens ein wasserlösliches oder in Wasser dispergierbares Polymer mit Dreiblockstruktur B-A-B enthält, wobei A ein vollständig wasserlöslicher ionischer Polymerblock und B ein vollständig hydrophober Polymerblock ist, wobei der Mengenanteil des Polymerblocks A mindestens 50 % des Gesamtgewichts des Dreiblockpolymers ausmacht.

[0015] Die erfindungsgemäß verwendeten Dreiblockpolymere und insbesondere die bevorzugten Polymere, die einen vollständig wasserlöslichen ionischen Polymerblock A und einen vollständig hydrophoben Polymerblock B besitzen, führen dazu, dass die wässrigen Phasen von Zusammensetzungen für die topische Anwendung, insbesondere kosmetischen oder dermatologischen Zusammensetzungen, in zufrieden stellender Weise geliert werden können.

[0016] Wie oben beschrieben wurde, ist mit den erfindungsgemäß verwendeten Dreiblockpolymeren eine gute Gelierung von wässrigen Phasen möglich. Dieses Gelbildungsvermögen hat im Übrigen den Vorteil, dass es durch die Gegenwart von grenzflächenaktiven Stoffen wenig verändert wird, unabhängig davon, ob diese ionisch oder nichtionisch (anionisch oder kationisch) sind, und unabhängig davon, ob es sich um emulgierende grenzflächenaktive Stoffe oder reinigende grenzflächenaktive Stoffe (oder schaubildende grenzflächenaktive Stoffe) handelt. Wenn der Mengenanteil des grenzflächenaktiven Stoffes groß ist (über 1 %), bleibt das Gelbildungsvermögen erhalten, auch wenn es beeinträchtigt werden kann.

[0017] Außerdem hat die Anmelderin überraschend festgestellt, dass die erfindungsgemäßen Polymere mit

Dreiblockstruktur B-A-B, in der A einen ionischen wasserlöslichen Polymerblock und B einen hydrophoben Polymerblock bedeutet, wobei der Mengenanteil des Polymerblocks A mindestens 50 % des Gesamtgewichts des Dreiblockpolymers ausmacht, emulgierende Eigenschaften haben und auch für die Herstellung von Emulsionen, die keine oder geringe Anteile an emulgierenden grenzflächenaktiven Stoffen enthalten (0 bis etwa 1 % des Gesamtgewichts der Zusammensetzung und vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%), insbesondere O/W-Emulsionen verwendet werden können. In der vorliegenden Anmeldung werden unter einem <<emulgierenden grenzflächenaktiven Stoff>> monomere Tenside mit emulgierenden Eigenschaften verstanden.

[0018] Die Erfindung bezieht sich auch auf eine kosmetische und/oder dermatologische Zusammensetzung, die als Öl-in-Wasser-Emulsion vorliegt und eine in einer wässrigen Phase dispergierte Ölphase enthält und die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, 0 bis etwa 1 Gew.-% eines emulgierenden grenzflächenaktiven Stoffes enthält, und dadurch, dass sie der oben definierten Zusammensetzung entspricht, die ein wasserlösliches oder in Wasser dispergierbares Polymer mit Dreiblockstruktur B-A-B enthält, in der A ein ionischer wasserlöslicher Polymerblock und B ein hydrophober Polymerblock ist, wobei der Mengenanteil des Polymerblocks A mindestens 50 % des Gesamtgewichts des Dreiblockpolymers beträgt. Die auf diese Weise erhaltene Emulsion wird als eine Emulsion ohne emulgierenden grenzflächenaktiven Stoff angesehen.

[0019] Im Übrigen hat die Anmelderin überraschend festgestellt, dass hinsichtlich der Gelbildung ein synergistischer Effekt auftritt, wenn ein wasserlösliches oder in Wasser dispergierbares Polymer mit Dreiblockstruktur B-A-B, in der A einen ionischen wasserlöslichen Polymerblock und B einen hydrophoben Polymerblock bedeutet, wobei der Mengenanteil des Polymerblocks A mindestens 50 % des Gesamtgewichts des Dreiblockpolymers beträgt, mit einem wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren neutralen Zweiblockpolymer A'-B verwendet wird, worin A' einen neutralen wasserlöslichen Polymerblock und B einen hydrophoben Polymerblock bedeutet.

[0020] Die Erfindung bezieht sich ferner auf eine kosmetische und/oder dermatologische Zusammensetzung, die als O/W-Emulsion vorliegt und die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie mindestens eine wässrige Phase und eine Ölphase enthält, mit mindestens einem wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polymer mit Dreiblockstruktur B-A-B, in der A einen ionischen wasserlöslichen Polymerblock und B einen hydrophoben Polymerblock bedeutet, wobei der Mengenanteil des Polymerblocks A mindestens 50 % des Gesamtgewichts des Dreiblockpolymers ausmacht, und mindestens einem wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren neutralen Zweiblockpolymer A'-B, worin A' ein neutraler wasserlöslicher Polymerblock und B ein hydrophober Polymerblock ist.

[0021] Als "wasserlöslich oder in Wasser dispergierbar" werden gemäß der vorliegenden Anmeldung Polymere angesehen, die, wenn sie bei 25 °C in einer Konzentration von 1 Gew.-% in eine wässrige Phase eingebracht werden, eine makroskopisch homogene und transparente Lösung ergeben können, d. h. eine Lösung mit einem Wert der maximalen Lichtdurchlässigkeit bei einer Wellenlänge von 500 nm durch eine Probe von 1 cm Dicke von mindestens 70 % und vorzugsweise mindestens 80 %.

[0022] Unter einem "Polymerblock" wird gemäß der vorliegenden Anmeldung ein Polymer (Homopolymer oder Copolymer) verstanden, dessen Molmasse über 400 g/mol und vorzugsweise über 800 g/mol liegt.

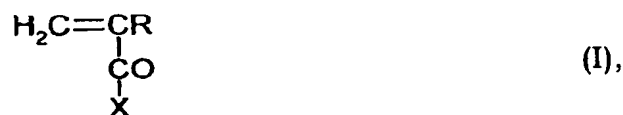
[0023] Unter einem "hydrophoben Block" ist gemäß der vorliegenden Anmeldung ein Polymer (Homopolymer oder Copolymer) zu verstehen, mit dem, wenn es in einer Konzentration von 1 Gew.-% bei 25 °C in ein Lösungsmittel auf Kohlenwasserstoffbasis eingebracht wird, eine makroskopisch homogene und transparente Lösung gebildet werden kann, d. h. eine Lösung mit einer maximalen Lichtdurchlässigkeit bei einer Wellenlänge von 500 nm durch eine Probe von 1 cm Dicke von mindestens 70 % und vorzugsweise mindestens 80 %. Das hier verwendete Lösungsmittel auf Kohlenwasserstoffbasis hat eine bei 25 °C gemessene Dielektrizitätskonstante unter 50; das Lösungsmittel kann insbesondere unter den Alkanen wie Cyclohexan (Dielektrizitätskonstante: 2,02); aromatischen Lösungsmitteln wie Ethylbenzol (Dielektrizitätskonstante: 2,4); Ketonen wie Cyclohexanon (Dielektrizitätskonstante: 18,3); Ethern wie Diethylether (Dielektrizitätskonstante = 4,4); Alkoholen wie Cyclohexanol (Dielektrizitätskonstante: 15,0); chlorierten Kohlenwasserstoffen wie Dichlormethan (Dielektrizitätskonstante: 9,08); Amiden wie Dimethylformamid; und Estern wie Ethylacetat (Dielektrizitätskonstante: 6,02) ausgewählt werden.

[0024] Da die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen für eine topische Anwendung vorgesehen sind, enthalten sie ein physiologisch akzeptables Medium, d. h. ein Medium, das mit allen Keratinsubstanzen verträglich ist, wie der Haut, den Nägeln oder den Schleimhäuten und den Haaren oder beliebigen Hautbereichen des

Körpers.

[0025] In den wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polymeren mit Dreiblockstruktur B-A-B, die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendet werden, wird der ionische wasserlösliche Block A ausgehend von einem oder mehreren wasserlöslichen Monomeren (Ia) oder deren Salzen erhalten, wie beispielsweise:

- (Meth)acrylsäure,
- Styrolsulfonsäure,
- Vinylsulfonsäure und (Meth)allylsulfonsäure,
- Vinylphosphonsäure,
- Maleinsäure,
- Itaconsäure,
- Crotonsäure,
- Dimethyldiallylammoniumchlorid,
- Methylvinylimidazoliumchlorid,
- ethylenischen Carboxybetainen oder Sulfobetainen, die z. B. durch Quaternisierung von Monomeren mit ethylenisch ungesättigter Bindung, die eine Aminofunktion aufweisen, mit Natriumsalzen von Carbonsäuren mit beweglichem Halogen (beispielsweise Chloracetat) oder mit cyclischen Sulfonen (beispielsweise Propansulfon) erhalten werden,
- wasserlöslichen Vinylmonomeren der folgenden Formel (I):



wobei in der Formel:

- R unter -H, -CH₃, -C₂H₅ oder -C₃H₇ ausgewählt ist;
- X ausgewählt ist unter:
 - Alkoxygruppen vom Typ -OR₁, worin R₁ eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, die mit mindestens einer Carboxylatgruppe (-CO₂⁻) und/oder Sulfonatgruppe (-SO₃⁻) und/oder Sulfatgruppe (-SO₄⁻) und/oder Phosphatgruppe (-PO₄H₂⁻) und/oder einer quartären Ammoniumgruppe (-N⁺R₂R₃R₄) substituiert ist, wobei die Gruppen R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von R₁ + R₂ + R₃ + R₄ 6 nicht übersteigt; die Gruppe R₁ kann ferner gegebenenfalls mit einem Halogenatom (Iod, Brom, Chlor, Fluor); einer Hydroxygruppe (-OH); einer Carboxygruppe (-COOH); einer Ethergruppe (-O-); einer primären Aminogruppe (-NH₂); einer sekundären Aminogruppe (-NHR₅); oder einer tertiären Aminogruppe (-NR₅R₆) substituiert sein, wobei die Gruppen R₅ und R₆ unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von R₁ + R₅ + R₆ 6 nicht übersteigt. Von den Vinylmonomeren, die Estergruppen (X=OR₁) enthalten, kann beispielsweise das quaternisierte Dimethylaminoethylmethacrylat (MADAME) genannt werden.
 - den Gruppen -NH₂, -NHR₇ und -NR₇R₈, wobei R₇ und R₈ unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome von R₇ + R₈ 6 nicht übersteigt, wobei die Gruppen R₇ und/oder R₈ mit mindestens einer Carboxylatgruppe (-COO⁻) und/oder Sulfonatgruppe (-SO₃⁻) und/oder Sulfatgruppe (-SO₄⁻) und/oder Phosphatgruppe (-PO₄H₂⁻) und/oder einer quartären Aminogruppe (-N⁺R₉R₁₀R₁₁) substituiert ist, wobei die Gruppen R₉, R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von R₇ + R₈ + R₉ + R₁₀ + R₁₁ 6 nicht übersteigt. Die Gruppen R₇ und/oder R₈ können gegebenenfalls mit einem Halogenatom (Iod, Brom, Chlor, Fluor) oder einer Carboxygruppe (-COOH); einer Hydroxygruppe (-OH); einer Ethergruppe (-O-); einer primären Aminogruppe (-NH₂); einer sekundären Aminogruppe (-NHR₅); oder einer tertiären Aminogruppe (-NR₅R₆) substituiert sein, wobei R₅ und R₆ die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von R₇ + R₈ + R₅ + R₆ 6 nicht übersteigt. Von den Vinylmonomeren, die Amidgruppen enthalten, können beispielsweise 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS), (Meth)acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (APTAC und MAPTAC) genannt werden;
- wobei die Substituenten R und X so gewählt sind, dass das Monomer der Formel (I) wasserlöslich ist;
- Gemischen dieser Monomere (Ia).

[0026] Neben den wasserlöslichen Monomeren (Ia), die oben angegeben wurden und immer enthalten sind, kann der ionische wasserlösliche Block A der erfindungsgemäßen Polymere gegebenenfalls ausgehend von einem oder mehreren Monomeren enthalten werden, die unter den hydrophoben Monomeren (Ib), den neutralen wasserlöslichen Monomeren (Ic) und deren Gemischen ausgewählt sind. Die gegebenenfalls enthaltenen hydrophoben Monomere müssen in einer Menge enthalten sein, die ausreichend klein ist, damit der Block A wasserlöslich ist.

[0027] Von den hydrophoben Monomeren (Ib), die in dem ionischen wasserlöslichen Block A verwendbar sind, können beispielsweise angegeben werden:

- Styrol und seine Derivate, wie 4-Butylstyrol, alpha-Methylstyrol und Vinyltoluol;
- Vinylacetat der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$;
- Vinylether der Formel $\text{CH}_2=\text{CHOR}_{12}$, worin R_{12} eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist;
- Acrylnitril;
- Caprolacton;
- Vinylchlorid und Vinylidenchlorid;
- ungesättigten Siliconmonomeren, wie Methacryloxypropyltris(trimethylsiloxy)silan und siliconierte Methacrylamide,
- hydrophobe Vinylmonomere der Formel (II):



wobei in der Formel:

- R_{13} unter -H, - CH_3 , - C_2H_5 oder - C_3H_7 ausgewählt ist;
- X_1 ausgewählt ist unter:
 - Alkoxygruppen vom Typ - OR_{14} , wobei R_{14} eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet. Von den Monomeren dieses Typs können beispielsweise Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat, Cyclohexylacrylat, Isobornylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat angegeben werden;
 - den Gruppen - NH_2 , - NHR_{15} und - $\text{NR}_{15}\text{R}_{16}$, wobei R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind, mit der Maßgabe, dass die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome von $\text{R}_{15} + \text{R}_{16}$ 6 nicht übersteigt;
- wobei die Substituenten R_{13} und X_1 so gewählt sind, dass das Monomer der Formel (II) hydrophob ist;
- Gemischen dieser Monomere.

[0028] Von den wasserlöslichen neutralen Monomeren (Ic) kommen beispielsweise in Betracht:

- (Meth)acrylamid;
- N-Vinylacetamid und N-Methyl-N-vinylacetamid;
- N-Vinylformamid und N-Methyl-N-vinylformamid;
- Maleinsäureanhydrid;
- Vinylamin;
- N-Vinylactame, die eine cyclische Alkylgruppe mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen aufweisen, wie N-Vinylpyrrolidon, N-Butyrolactam und N-Vinylcaprolactam;
- Vinylalkohol der Formel $\text{CH}_2=\text{CHOH}$;
- wasserlösliche Vinylmonomere der folgenden Formel (III):



wobei in der Formel:

- R_{17} unter -H, - CH_3 , - C_2H_5 oder - C_3H_7 ausgewählt ist;
- X_2 ausgewählt ist unter:
 - Alkoxygruppen vom Typ - OR_{18} , wobei R_{18} eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom (Iod, Brom, Chlor, Fluor); einer Carboxygruppe (-COOH); einer Hydroxygruppe (-OH); einer Ethergruppe (-O-); einer primären Aminogruppe (- NH_2); einer sekundären Aminogruppe (- NHR_{19}) oder einer tertiären

Aminogruppe ($-\text{NR}_{19}\text{R}_{20}$) substituiert ist; wobei die Gruppen R_{19} und R_{20} unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von $\text{R}_{18} + \text{R}_{19} + \text{R}_{20}$ 6 nicht übersteigt. Von den Monomeren der Formel (III), worin X_2 eine Gruppe $-\text{OR}_{18}$ bedeutet, können beispielsweise Glycidyl(meth)acrylat, Hydroxyethylmethacrylat und die (Meth)acrylate von Ethylenglycol, Diethylenglycol oder Polyalkylenglycol angegeben werden,

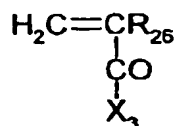
- den Gruppen $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}_{21}$ und $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$, wobei R_{21} und R_{22} unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome von $\text{R}_{21} + \text{R}_{22}$ 6 nicht übersteigt, wobei die Gruppen R_{21} und R_{22} gegebenenfalls mit einem Halogenatom (Iod, Brom, Chlor, Fluor); einer Hydroxygruppe ($-\text{OH}$); einer Carboxygruppe ($-\text{COOH}$); einer Ethergruppe ($-\text{O}-$); einer primären Aminogruppe ($-\text{NH}_2$); einer sekundären Aminogruppe ($-\text{NHR}_{23}$), einer tertiären Aminogruppe ($-\text{NR}_{23}\text{R}_{24}$) substituiert sind, wobei die Gruppen R_{23} und R_{24} unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von $\text{R}_{21} + \text{R}_{22} + \text{R}_{23} + \text{R}_{24}$ 6 nicht übersteigt. Von den Monomeren dieses Typs sind beispielsweise Dimethylaminoethylmethacrylamid und N,N-Dimethylacrylamid zu nennen.
- wobei die Substituenten R_{17} und X_2 so gewählt sind, dass die Monomere der Formel (III) wasserlöslich sind;
- Gemische dieser Monomere.

[0029] Neben den oben angegebenen wasserlöslichen Monomeren kann der ionische wasserlösliche Block A auch ein ionisches wasserlösliches Polymer wie beispielsweise Polyethylenimin sein.

[0030] Der ionische wasserlösliche Block A ist ganz oder teilweise neutralisiert. Unter "teilweise neutralisiert" wird eine Neutralisation von mindestens 20 Mol-% verstanden. Der Neutralisationsgrad beträgt vorzugsweise mindestens 30 % und besser 40 bis 100 Mol-%. Der ionische wasserlösliche Block A kann mit einer anorganischen oder organischen Base neutralisiert werden. Diese Base kann beispielsweise unter den Salzen von Natrium, Ammonium, Lithium, Calcium, Magnesium, Ammoniumgruppen, die mit 1 bis 4 Alkylgruppen substituiert sind, die 1 bis 15 Kohlenstoffatome aufweisen, oder auch unter den organischen Basen, wie Mono-, Di- und Triethanolamin, Aminoethylpropandiol, N-Methylglucamin und basischen Aminosäuren, wie Arginin und Lysin, und deren Gemischen ausgewählt werden.

[0031] Der hydrophobe Block B wird ausgehend von einem oder mehreren hydrophoben Monomeren (1d) erhalten, wie beispielsweise:

- Styrol und seinen Derivaten, wie 4-Butylstyrol, alpha-Methylstyrol und Vinyltoluol;
- Vinylacetat der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$,
- Vinylethern der Formel $\text{CH}_2=\text{CHOR}_{25}$, wobei R_{25} eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen ist,
- Acrylnitril;
- Vinylchlorid und Vinylidenchlorid;
- Caprolacton;
- Alkenen, wie Ethylen, Propylen, Butylen und Butadien,
- ungesättigten Siliconmonomeren, wie Methacryloxypropyltris(trimethylsiloxy)silan und siliconierten Methacrylamiden, sowie Siliconderivaten, die nach der Polymerisation zu Siliconpolymeren führen, wie Polydimethylsiloxan,
- hydrophoben Vinylmonomeren der folgenden Formel (IV):



(IV),

wobei in der Formel:

- R_{26} unter $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ oder $-\text{C}_3\text{H}_7$ ausgewählt ist;
- X_3 ausgewählt ist unter:
- Alkoxygruppen vom Typ $-\text{OR}_{27}$, wobei R_{27} eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen ist, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom (Iod, Brom, Chlor, Fluor); einer Carboxylatgruppe ($-\text{CO}_2^-$); einer Sulfonatgruppe ($-\text{SO}_3^-$); einer Sulfatgruppe ($-\text{SO}_4^-$); einer Phosphatgruppe ($-\text{PO}_4\text{H}_2^-$); einer Hydroxygruppe ($-\text{OH}$); einer Carbonsäuregruppe ($-\text{COOH}$); einer Ethergruppe ($-\text{O}-$); einer primären Aminogruppe ($-\text{NH}_2$); einer sekundären Aminogruppe ($-\text{NHR}_{28}$); einer tertiären Aminogruppe ($-\text{NR}_{28}\text{R}_{29}$) oder einer quartären Ammoniumgruppe ($-\text{N}^+\text{R}_{28}\text{R}_{29}\text{R}_{30}$)

substituiert ist, wobei die Gruppen R_{28} , R_{29} und R_{30} unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von $R_{27} + R_{28} + R_{29} + R_{30}$ 22 nicht übersteigt; oder R_{27} ist eine Perfluoralkylgruppe, die vorzugsweise 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthält;

Von den hydrophoben Vinylmonomeren, die Alkoxygruppen vom Typ $-OR_{27}$ enthalten, können beispielsweise Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat, Cyclohexylacrylat, Isobornylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat angegeben werden. Von den Monomeren der Formel (IV) mit einer Perfluoralkylgruppe, die die Gruppe R_{27} bildet, können beispielsweise Ethylperfluorooctylacrylat und Trifluormethyl(meth)acrylat angegeben werden;

– den Gruppen $-NH_2$, $-NHR_{31}$ und $-NR_{31}R_{32}$, worin die Gruppen R_{31} und R_{32} unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome von R_{31} und R_{32} 22 nicht übersteigt, wobei die Gruppen R_{31} und R_{32} gegebenenfalls mit einem Halogenatom (Iod, Brom, Chlor, Fluor); einer Hydroxygruppe ($-OH$); einer Ethergruppe ($-O-$); einer Carboxylatgruppe ($-CO_2^-$); einer Sulfonatgruppe ($-SO_3^-$), einer Sulfatgruppe ($-SO_4^-$); einer Phosphatgruppe ($-PO_4H_2^-$), einer Carboxygruppe ($-COOH$); einer primären Aminogruppe ($-NH_2$), einer sekundären Aminogruppe ($-NHR_{28}$); einer tertiären Aminogruppe ($-NR_{28}R_{29}$) oder einer quartären Ammoniumgruppe ($-N^+R_{28}R_{29}R_{30}$) substituiert sind, worin R_{28} , R_{29} und R_{30} die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von $R_{31} + R_{32} + R_{28} + R_{29} + R_{30}$ 22 nicht übersteigt. Die Gruppen R_{31} und R_{32} können auch unabhängig voneinander eine Perfluoralkylgruppe bedeuten, die vorzugsweise 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthält;

– wobei die Substituenten R_{26} und X_3 so sind, dass das Monomer der Formel (IV) hydrophob ist;
– und Gemischen dieser Monomere (Id).

[0032] Neben den oben angegebenen hydrophoben Monomeren (Id), die immer enthalten sind, kann der hydrophobe Block B der erfindungsgemäßen Polymere gegebenenfalls ausgehend von einem oder mehreren ionischen oder neutralen wasserlöslichen Monomeren (Ie) hergestellt werden, wobei diese so genannten wasserlöslichen Monomere in einer Menge enthalten sind, die ausreichend klein ist, damit der Block B hydrophob ist.

[0033] Von den wasserlöslichen Monomeren (Ie) können beispielsweise die folgenden Verbindungen oder deren Salze angegeben werden:

- (Meth)acrylsäure;
- Styrolsulfonsäure;
- Vinylsulfonsäure und (Meth)allylsulfonsäure;
- Vinylphosphonsäure;
- Maleinsäureanhydrid;
- Maleinsäure;
- Itaconsäure;
- Crotonsäure;
- Dimethyldiallylammoniumchlorid;
- Methylvinylimidazoliumchlorid;
- (Meth)acrylamid;
- N-Vinylacetamid und N-Methyl-N-vinylacetamid;
- N-Vinylformamid und N-Methyl-N-vinylformamid;
- N-Vinylactame, die eine cyclische Alkylgruppe mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen enthalten, wie N-Vinylpyrrolidon, N-Butyrolactam und N-Vinylcaprolactam;
- Vinylalkohol der Formel $CH_2=CHOH$;
- 2-Vinylpyridin und 4-Vinylpyridin;
- wasserlösliche Vinylmonomeren der folgenden Formel (V):



wobei in der Formel:

- R_{33} unter H , $-CH_3$, $-C_2H_5$ oder $-C_3H_7$ ausgewählt ist;
- X_4 ausgewählt ist unter:
- Alkoxygruppen vom Typ $-OR_{34}$, worin R_{34} eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom

(Iod, Brom, Chlor, Fluor); einer Carboxylatgruppe ($-\text{COO}^-$); einer Carboxygruppe ($-\text{COOH}$); einer Sulfonatgruppe (SO_3^-); einer Sulfatgruppe ($-\text{SO}_4^-$); einer Phosphatgruppe ($-\text{PO}_4\text{H}_2$); einer Hydroxygruppe ($-\text{OH}$); einer Ethergruppe ($-\text{O}-$); einer primären Aminogruppe ($-\text{NH}_2$); einer sekundären Aminogruppe ($-\text{NHR}_{35}$); einer tertiären Aminogruppe ($-\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$); oder einer quartären Ammoniumgruppe ($-\text{N}^+\text{R}_{35}\text{R}_{36}\text{R}_{37}$) substituiert ist, wobei die Gruppen R_{35} , R_{36} und R_{37} unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von $\text{R}_{34} + \text{R}_{35} + \text{R}_{36} + \text{R}_{37}$ 6 nicht übersteigt;

Von den Vinylmonomeren, die Estergruppen ($\text{X}_4=\text{OR}_{34}$) enthalten, können beispielsweise quaternisiertes Dimethylaminoethylmethacrylat (MADAME), Glycidyl(meth)acrylat, Hydroxyethylmethacrylat und die (Meth)acrylate von Ethylenglycol, Diethylenglycol oder Polyalkylenglycol angegeben werden.

– den Gruppen $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}_{38}$ und $-\text{NR}_{38}\text{R}_{39}$, wobei die Gruppen R_{38} und R_{39} unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind, mit der Maßgabe, dass die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome von $\text{R}_{38} + \text{R}_{39}$ 6 nicht übersteigt, wobei die Gruppe R_{38} und/oder R_{39} gegebenenfalls mit einem Halogenatom (Iod, Brom, Chlor, Fluor); mit einer Carboxylatgruppe ($-\text{COO}^-$); einer Sulfonatgruppe ($-\text{SO}_3^-$); einer Sulfatgruppe ($-\text{SO}_4^-$); einer Phosphatgruppe ($-\text{PO}_4\text{H}_2$); einer Hydroxygruppe ($-\text{OH}$); einer Carbonsäuregruppe ($-\text{COOH}$); einer Ethergruppe ($-\text{O}-$); einer primären Aminogruppe ($-\text{NH}_2$); einer sekundären Aminogruppe ($-\text{NHR}_{35}$); einer tertiären Aminogruppe ($-\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$) oder einer quartären Ammoniumgruppe ($-\text{N}^+\text{R}_{35}\text{R}_{36}\text{R}_{37}$) substituiert ist, wobei R_{35} , R_{36} und R_{37} die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von $\text{R}_{38} + \text{R}_{39} + \text{R}_{35} + \text{R}_{36} + \text{R}_{37}$ 6 nicht übersteigt. Von den wasserlöslichen Vinylmonomeren der Formel (V), die Amidgruppen aufweisen, sind beispielsweise 2-Acrylamido-2-methylpropane sulfonsäure (AMPS), (Meth)acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (APTAC und MAPTAC) und N,N-Dimethylacrylamid zu nennen.

– wobei die Substituenten R_{33} und X_4 so gewählt sind, dass das Monomer der Formel (V) wasserlöslich ist;
– und die Gemische dieser Monomere (Ie).

[0034] In den Dreiblockpolymeren B-A-B können die beiden Blöcke B gleich oder verschieden sein.

[0035] Die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendeten Dreiblockpolymere haben eine Molmasse von 1 000 bis 500 000 g/mol und vorzugsweise 2 000 bis 300 000 g/mol. Der ionische wasserlösliche Block A hat eine Molmasse von 600 bis 300 000 g/mol und vorzugsweise 1 200 bis 180 000 g/mol. Der hydrophobe Block B weist eine Molmasse von 400 bis 200 000 g/mol und vorzugsweise 800 bis 120 000 g/mol auf.

[0036] Damit ein wasserlösliches Polymer vorliegt, beträgt der Mengenanteil des ionischen hydrophilen Blocks A in dem erfindungsgemäßen Polymer mindestens 50 Gew.-% und vorzugsweise mindestens 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Dreiblockpolymers (Block A + Blöcke B).

[0037] Wenn das in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltene Blockpolymer einen aromatischen Ring enthält, ist dieser Ring nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung nur in einem Block (A oder B), jedoch niemals gleichzeitig in beiden Blöcken A und B enthalten.

[0038] Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung enthält das Dreiblockpolymer als Block A Natriumpolyacrylat und als Block B Polystyrol. Es handelt sich insbesondere um Polystyrol (2500 g/mol)-Natriumpolyacrylat (29800 g/mol) – Polystyrol (2500 g/mol).

[0039] Die erfindungsgemäßen Blockpolymere können nach Syntheseverfahren hergestellt werden, die herkömmlich für die Herstellung von Blockpolymeren eingesetzt werden. Von den Herstellungsverfahren können beispielsweise die Polymerisationen vom anionischen oder kationischen Typ und die kontrollierte radikalische Polymerisation (siehe "New Method of Polymer Synthesis", Blackie Academic & Professional, London, 1995, Band 2, Seite 1, oder Trends Polym. Sci. 4, Seite 183 (1996) von C. J. Hawker) angegeben werden, wobei hier unterschiedliche Verfahren durchgeführt werden können, wie beispielsweise der Verfahrensweg mit Atomtransfer (Atom Transfer Radical Polymerization oder ATRP) (siehe JACS, 117, Seite 5614 (1995), von Matyjaszewski et al.), die Methode mit Radikalen, wie Nitroxiden (Georges et al., Macromolecules, 1993, 26, 2987) oder auch der Verfahrensweg mit reversibler Kettenübertragung mit Addition-Fragmentierung (Radical Addition-Fragmentation chain Transfer), wie das Verfahren MADIX (Macromolecular Design via the Interchange of Xanthate) (D. Charmot, P. Corpart, H. Adam, S. Z. Zard, T. Biadatti, G. Bouhadir, Macromol. Symp., 2000, 150, 23). Die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendeten Dreiblockpolymere können nach diesen Syntheseverfahren hergestellt werden. Diese Verfahren können auch eingesetzt werden, um nur eine der beiden Arten von Blöcken des erfindungsgemäßen Polymers zu bilden, wobei der andere Block über den verwendeten Starter oder über eine Kupplungsreaktion zwischen den Blöcken A und B in das fertige Polymer einge-

führt wird.

[0040] Der Mengenanteil des oder der Dreiblockpolymere in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann in Abhängigkeit von der Art der Zusammensetzung, die hergestellt werden soll, und dem gewünschten Gelierungsgrad schwanken. Er kann beispielsweise im Bereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 15 Gew.-% und besser 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, liegen.

[0041] Wie oben bereits angegeben wurde, tritt ein synergistischer Effekt auf, wenn die Dreiblockpolymere B-A-B in Kombination mit Zweiblockpolymeren A'-B verwendet werden, die einen neutralen wasserlöslichen Polymerblock A und einen hydrophoben Polymerblock B enthalten. Die erfindungsgemäßen Polymere können also als Gelbildner verwendet werden, und zwar entweder alleine (ein oder mehrere Dreiblockpolymere B-A-B) oder in Kombination mit einem oder mehreren wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren neutralen Polymeren mit Zweiblockstruktur A'-B, in der A' ein neutraler wasserlöslicher Polymerblock und B ein hydrophober Polymerblock ist, wie er oben für das Dreiblockpolymer definiert wurde. Der Mengenanteil des ionischen Dreiblockpolymers B-A-B in dem Gemisch der ionischen Dreiblockpolymere B-A-B und der neutralen Zweiblockpolymere A'-B ist größer 10 Gew.-% und vorzugsweise größer 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dreiblockpolymere und Zweiblockpolymere, was bedeutet, dass auf 100 % Gemisch mindestens 10 % eines oder mehrerer ionischer Dreiblockpolymere B-A-B enthalten sein müssen.

[0042] In den in Wasser löslichen oder in Wasser dispergierbaren neutralen Polymeren A'-B ist der hydrophobe Polymerblock B so, wie er oben für die Dreiblockpolymere definiert wurde.

[0043] Bei dem neutralen wasserlöslichen Block A' kann es sich um ein polyalkoxyliertes und insbesondere polyethoxyliertes oder polypropoxyliertes Polymer (Homopolymer oder Copolymer) handeln, beispielsweise Polyethylenoxid (PEO), Polypropylenoxid (PPO), Copolymere von Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO) und deren Gemische.

[0044] Der neutrale wasserlösliche Block A' kann auch ausgehend von einem oder mehreren wasserlöslichen Monomeren (1f) und deren Gemischen erhalten werden, wie beispielsweise:

- (Meth)acrylamid;
- N-Vinylacetamid und N-Methyl-N-vinylacetamid;
- N-Vinylformamid und N-Methyl-N-vinylformamid;
- N-Vinylactamen, die eine cyclische Alkylgruppe mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen enthalten, wie N-Vinylpyrrolidon, N-Butyrolactam und N-Vinylcaprolactam;
- Vinylalkohol der Formel $\text{CH}_2=\text{CHOH}$,
- Maleinsäureanhydrid;
- Vinylamin;
- wasserlöslichen Vinylmonomeren der folgenden Formel (VI):



wobei in der Formel:

- R_{40} unter -H, - CH_3 , - C_2H_5 oder - C_3H_7 ausgewählt ist;
- X_5 ausgewählt ist unter:
 - Alkoxygruppen vom Typ - OR_{41} , worin R_{41} eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, die gegebenenfalls substituiert ist mit einem Halogenatom (Iod, Brom, Chlor, Fluor); einer Hydroxygruppe (-OH); einer Carbonsäuregruppe (-COOH); einer Ethergruppe (-O-); einer primären Aminogruppe (- NH_2); einer sekundären Aminogruppe (- NHR_{42}) oder einer tertiären Aminogruppe (- $\text{NR}_{42}\text{R}_{43}$), wobei die Gruppen R_{42} und R_{43} unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von R_{41} + R_{42} + R_{43} 6 nicht übersteigt.

Von den wasserlöslichen Vinylmonomeren der Formel (VI), die Estergruppen enthalten, sind beispielsweise Glycidyl(meth)acrylat, Hydroxyethylmethacrylat und die (Meth)acrylate von Ethylenglycol, Diethylenglycol oder Polyalkylenglycol zu nennen.

- den Gruppen - NH_2 , - NHR_{44} und - $\text{NR}_{44}\text{R}_{45}$, worin R_{44} und R_{45} unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome von R_{44} + R_{45} 6 nicht übersteigt, wobei

die Gruppen R_{44} und R_{45} gegebenenfalls substituiert sind mit einem Halogenatom (Iod, Brom, Chlor, Fluor); einer Carboxygruppe (-COOH); einer Hydroxygruppe (-OH); einer Ethergruppe (-O-); einer primären Aminogruppe (-NH₂); einer sekundären Aminogruppe (-NHR₄₆); oder einer tertiären Aminogruppe (-NR₄₆R₄₇), wobei die Gruppen R_{46} und R_{47} unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von $R_{44} + R_{45} + R_{46} + R_{47}$ 6 nicht übersteigt.

Von den wasserlöslichen Vinylmonomeren der Formel (VI), die Amidgruppen enthalten, kommt beispielsweise das N,N-Dimethylacrylamid in Betracht.

- wobei die Substituenten R_{40} und X_5 so sind, dass das Monomer der Formel (VI) wasserlöslich ist;
- und Gemischen dieser Monomere (If).

[0045] Neben den Monomeren (1f) kann der neutrale wasserlösliche Block A' gegebenenfalls auch ausgehend von hydrophoben Monomeren (1g) erhalten werden, wobei diese hydrophoben Monomeren in einer Menge enthalten sind, die in Bezug auf die Monomere (1f) ausreichend klein ist, damit der Block A' in Wasser löslich ist.

[0046] Von den hydrophoben Monomeren (1g) kommen beispielsweise in Betracht:

- Styrol und seinen Derivate, wie 4-Butylstyrol, alpha-Methylstyrol und Vinyltoluol;
- Vinylacetat der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$;
- Vinylether der Formel $\text{CH}_2=\text{CHOR}_{48}$, worin R_{48} eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist;
- Acrylnitril;
- Caprolacton;
- Vinylchlorid und Vinylidenchlorid;
- ungesättigte Siliconmonomere, wie Methacryloxypropyltris(trimethylsiloxy)silan und siliconierte Methacrylamide;
- hydrophobe Vinylmonomere der folgenden Formel (VII):



wobei in der Formel:

- R_{49} unter -H, -CH₃, -C₂H₅ oder -C₃H₇ ausgewählt ist;
- X_6 ausgewählt ist unter:
- Alkoxygruppen vom Typ -OR₅₀, worin R_{50} eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet. Von den hydrophoben Vinylmonomeren der Formel (VII), die Estergruppen enthalten, können beispielsweise Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat, Cyclohexylacrylat, Isobornylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat angegeben werden;
- den Gruppen -NH₂, -NHR₅₁ und -NRR₅₁R₅₂, worin R_{51} und R_{52} unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome von R_{51} und R_{52} 6 nicht übersteigt;
- wobei die Substituenten R_{49} und X_6 so gewählt sind, dass das Monomer der Formel (VII) hydrophob ist;
- und Gemische dieser Monomere (lg).

[0047] Die neutralen Zweiblockpolymere A'-B haben eine Molmasse von 1 000 bis 500 000 g/mol und vorzugsweise 2 000 bis 300 000 g/mol. Der neutrale wasserlösliche Block A' hat eine Molmasse von 500 bis 250 000 g/mol und vorzugsweise 1 000 bis 150 000 g/mol. Der hydrophobe Block B hat eine Molmasse von 500 bis 250 000 g/mol und vorzugsweise 1 000 bis 150 000 g/mol.

[0048] Der Mengenanteil des neutralen hydrophilen Blocks A' in dem Zweiblockpolymer A'-B ist größer als 50 % des Gesamtgewichts des Zweiblockpolymers und vorzugsweise größer als 60 % des Gesamtgewichts des Zweiblockpolymers A'-B.

[0049] Die erfindungsgemäßen kosmetischen oder dermatologischen Zusammensetzungen können einen pH-Wert aufweisen, der in einem großen Bereich schwanken und beispielsweise im Bereich von 2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 8 und besser 4 bis 7 liegen kann.

[0050] Die wässrige Phase der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthält zumindest Wasser. Die erfin-

dungsgemäßen Zusammensetzungen können neben dem Wasser eine Ölphase und/oder ein oder mehrere organische, hydrophile, lipophile und/oder amphiphile, physiologisch akzeptable Lösungsmittel enthalten, d. h. Lösungsmittel, die gut verträglich sind und sich in kosmetischer Hinsicht gut anfühlen.

[0051] Die organischen Lösungsmittel können 5 bis 50 % des Gesamtgewichts der Zusammensetzung ausmachen. Sie können unter den hydrophilen organischen Lösungsmitteln, lipophilen organischen Lösungsmitteln, amphiphilen Lösungsmitteln oder deren Gemischen ausgewählt werden. Der Mengenanteil des Wassers liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 99,99 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0052] Von den organischen Lösungsmitteln können beispielsweise die geradkettigen oder verzweigten niederen Monoalkohole mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Ethanol, Propanol, Butanol, Isopropanol und Isobutanol; Polyole, wie Propylenglycol, Isopren glycol, Butylenglycol, Glycerin und Sorbit; Mono- oder Dialkylisoborbid, deren Alkylgruppen 1 bis 5 Kohlenstoffatome aufweisen, wie Dimethylisoborbid; Polyethylenglycole und insbesondere solche mit 6 bis 80 Ethylenoxidgruppen; Ethern von Ethylenglycol, wie Diethylenglycolmonomethylether oder Diethylenglycolmonoethylether; Ether von Propylenglycol, wie Dipropylenglycolmethylether; Polyolester und Polyolether, beispielsweise die Ester von Polypropylenglycol (PPG) und genauer die Ester von Polypropylenglycol (PPG) und einer Fettsäure, die Ether von PPG und einem Fettalkohol, wie PPG-23-oleylether und PPG-36-oleat; die Alkylfettsäureester, wie Diisopropyladipat, Dioctyladipat, Alkylbenzoate; und deren Gemische angegeben werden.

[0053] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann mindestens eine Fettphase enthalten, die auch als Ölphase bezeichnet wird. Die Fettphase oder Ölphase der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, ausmachen. In einer Emulsion ist die Ölphase vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-% und besser 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthalten.

[0054] Die Fettphase oder Ölphase enthält gewöhnlich mindestens ein Öl. Von den in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendbaren Ölen können beispielsweise genannt werden:

- Kohlenwasserstofföle tierischer Herkunft, wie Perhydrosqualen;
- Kohlenwasserstofföle pflanzlicher Herkunft, beispielsweise die flüssigen Triglyceride von Fettsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie die Triglyceride von Heptansäure oder Octansäure oder auch beispielsweise Sonnenblumenöl, Maisöl, Sojaöl, Kürbiskernöl, Traubenkernöl, Sesamöl, Haselnussöl, Aprikosenkernöl, Macadamiaöl, Araraöl, Sonnenblumenöl, Ricinusöl, Avocadoöl, die Triglyceride von Capryl/Caprinsäure, beispielsweise die von der Firma Stearinerie Dubois erhältlichen Produkte oder die Produkte, die unter den Bezeichnungen Miglyol 810, 812 und 818 von der Firma Dynamit Nobel erhältlich sind, Jojobaöl, Sheabutteröl;
- synthetische Ester und Ether, insbesondere von Fettsäuren, wie die Öle der Formel R^aCOOR^b und R^aOR^b , worin R^a den Rest einer Fettsäure mit 8 bis 29 Kohlenstoffatomen bedeutet und R^b eine verzweigte oder nichtverzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, wie beispielsweise Purcellinöl, Isononylisononanoat, Isopropylmyristat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Octyldodecylstearat, 2-Octyldodecylerycat, Isostearylisostearat; hydroxylierte Ester, wie Isostearyllactat, Octylhydroxystearat, Octyldodecylhydroxystearat, Diisostearylmalat, Triisocetyl citrat, Heptanoate, Octanoate, Decanoate von Fettalkoholen; Polyolester, wie Propylenglycoldioctanoat; Neopentylglycoldiheptanoat und Diethylenglycoldiisononanoat; Pentaerythritester, wie Pentaerythryltetraisostearat;
- geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffe mineralischer oder synthetischer Herkunft, wie flüchtige oder nichtflüchtige Paraffinöle und deren Derivate, Vaseline, Polydecene, hydriertes Polyisobuten, wie Parleamöl;
- Fettalkohole mit 8 bis 26 Kohlenstoffatomen, wie Cetylalkohol, Stearylalkohol und deren Gemische (Cetylstearylalkohol), Octyldodecanol, 2-Butyloctanol, 2-Hexyldecanol, 2-Undecylpentadecanol, Oleylalkohol oder Linoleylalkohol;
- alkoxylierte und insbesondere ethoxylierte Fettalkohole, wie Oleth-12, Cetareth-12 und Cetareth-20;
- fluorierte Öle, die zum Teil kohlenwasserstoffhaltig und/oder siliconiert sind, beispielsweise die in der Druckschrift JP-A-2-295912 beschriebenen Öle. Von den fluorierten Ölen können auch Perfluormethylcyclopentan und 1,3-Perfluordimethylcyclohexan, die unter den Bezeichnungen "FLUTEC PC1[®]" und "FLUTEC PC3[®]" von der Firma BNFL Fluorochemicals erhältlich sind; 1,2-Perfluordimethylcyclobutan; Perfluoralkane wie Dodecafluoropentan und Tetradecafluorhexan, die unter den Bezeichnungen "PF 5050[®]" und "PF 5060[®]" von der Firma 3M erhältlich sind, oder auch Bromperfluoroctyl, das unter der Bezeichnung "FORALKYL[®]" von der Firma Atochem im Handel angeboten wird; Nonafluormethoxybutan, das unter der Bezeichnung "MSX 4518[®]" von der Firma 3M im Handel ist und Nonafluorethoxyisobutan; Perfluormorpholin-

derivate, wie 4-Trifluormethylperfluormorpholin, das unter der Bezeichnung "PF 5052®" von der Firma 3M erhältlich ist, genannt werden;

- Siliconöle, beispielsweise flüchtige oder nichtflüchtige Polydimethylsiloxane (PDMS) mit linearer oder cyclischer Siliconkette, die bei Raumtemperatur flüssig oder pastös sind, insbesondere Cyclopolydimethylsiloxane (Cyclomethicone), beispielsweise Cyclohexasiloxan; Polydimethylsiloxane mit Alkyl-, Alkoxy- oder Phenylgruppen als Seitengruppen oder am Ende der Siliconkette, wobei diese Gruppen 2 bis 24 Kohlenstoffatome enthalten; phenylierte Silicone, wie Phenyltrimethicone, Phenyldimethicone, Phenyltrimethylsiloxydiphenylsiloxane, Diphenyldimethicone, Diphenylmethyldiphenyltrisiloxane, 2-Phenylethyltrimethylsiloxysilicate und Polymethylphenylsiloxane;
- deren Gemische.

[0055] Unter einem "Kohlenwasserstoff" sind in der Liste der oben angegebenen Öle alle Öle zu verstehen, die hauptsächlich Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome und gegebenenfalls Estergruppen, Ethergruppen, fluorierte Gruppen, Carbonsäuregruppen und/oder Alkoholgruppen enthalten.

[0056] Andere Fettsubstanzen, die in der Ölphase enthalten sein können, sind beispielsweise Fettsäuren mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, wie Stearinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure; Wachse, wie Lanolin, Bienenwachs, Carnaubawachs oder Candelillawachs, Paraffinwachse, Lignitwachs oder mikrokristalline Wachse, Ceresin oder Ozokerit, synthetische Wachse, beispielsweise Polyethylenwachse, durch Fischer-Tropsch-Synthese hergestellte Wachse; Gummis, wie Silicongummis (Dimethiconol); Siliconharze, beispielsweise Trifluormethyl-C₁₄-alkyldimethicon und Trifluorpropyldimethicon; und die Siliconelastomere, wie Produkte, die von der Firma Shin-Etsu unter den Bezeichnungen "KSG", von der Firma Dow Corning unter den Bezeichnungen "Trefil", "BY29" und "EPSX" und von der Firma Grant Industries unter den Bezeichnungen "Gransil" im Handel angeboten werden.

[0057] Die Fettsubstanzen können vom Fachmann nach Belieben so ausgewählt werden, dass eine Zusammensetzung erhalten wird, die beispielsweise im Hinblick auf die Konsistenz oder Textur die gewünschten Eigenschaften hat.

[0058] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann nur eine wässrige Phase oder eine wässrige Phase und eine Fettphase (Emulsion W/O oder O/W) oder mehrere wässrige Phasen und eine Fettphase (Emulsion W/O/W) oder eine wässrige Phase und mehrere Fettphasen (O/W/O) enthalten. Es kann sich auch um eine Lösung, ein Gel oder eine Emulsion (einfach oder multipel) handeln.

[0059] Wenn die Zusammensetzung eine Emulsion ist, kann sie keinen emulgierenden grenzflächenaktiven Stoff enthalten, es ist jedoch auch möglich, dass sie mindestens einen emulgierenden grenzflächenaktiven Stoff enthält. Die emulgierenden grenzflächenaktiven Stoffe sind in Abhängigkeit von der herzustellenden Emulsion (W/O oder O/W) in geeigneter Weise ausgewählt.

[0060] Für O/W-Emulsionen werden als emulgierender grenzflächenaktiver Stoff beispielsweise ein nichtionischer emulgierender grenzflächenaktiver Stoff, wie Ester und Ether von Zuckern, z. B. Saccharosestearat, Saccharosecocoat und das Gemisch von Sorbitanstearat und Saccharosecocoat, das von der Firma ICI unter der Bezeichnung Airlatone 2121® erhältlich ist; Polyolester, insbesondere von Glycerin oder Sorbit, wie Glycerylstearat, Diglycerylstearat, Sorbitanstearat; Glycerolether; ethoxylierte und/oder propoxylierte Ether, beispielsweise der ethoxylierte und propoxylierte Ether von Laurylalkohol mit 25 Ethylenoxidgruppen und 25 Propylenoxidgruppen (CTFA-Name "PPG-25 Laureth-25") und der ethoxylierte Ether des Gemisches von C₁₂-C₁₅-Fettalkoholen mit 7 Ethylenoxidgruppen (CTFA-Name "C12-C15 Pareth-7"); Polymere von Ethylenglycol, wie PEG-100, und deren Gemische eingesetzt.

[0061] Für die W/O-Emulsionen sind von den emulgierenden grenzflächenaktiven Stoffen beispielsweise zu nennen: Polyolfettsäureester, insbesondere von Glycerol oder Sorbit, insbesondere Isostearinsäureester, Ölsäureester und Ricinolsäureester mit einem Polyol, wie das Gemisch von Petrolatum, Triglycerioleat, Glycerylisostearat, hydriertem Ricinusöl und Ozokerit, das unter der Bezeichnung PROTEGIN W® von der Firma Goldschmidt verkauft wird, Sorbitanisostearat, Polyglyceryldiisostearat, Diglycerylsesquiisostearat; Ester und Ether von Zuckern, wie "Methyl Glucose Dioleate"; Fettsäureester, wie Magnesiumlanolat; Dimethiconcopolyole und Alkyldimethiconcopolyole, beispielsweise das Laurylmethiconcopolyol, das unter der Bezeichnung DOW CORNING 5200 FORMULATION AID von der Firma Dow Corning im Handel ist, und das Cetyl Dimethicone Copolyol, das unter der Bezeichnung ABIL EM 90® von der Firma Goldschmidt verkauft wird, und deren Gemische.

[0062] Die emulgierenden grenzflächenaktiven Stoffe können als solche oder in Form von Gemischen mit anderen emulgierenden grenzflächenaktiven Stoffen und/oder mit anderen Verbindungen, wie Fettalkoholen oder Ölen, eingearbeitet werden.

[0063] Als Emulgatoren können in den W/O- oder O/W-Emulsionen auch amphiphile Polymere verwendet werden, wie Acrylpolymere, die modifiziert sind, wie beispielsweise die Handelsprodukte mit den Bezeichnungen Pemulen von der Firma Goodrich; Copolymere von 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure mit hydrophober Kette, wie die Verbindungen, die in der Druckschrift EP 1 069 142 beschrieben sind, auf die hier als Referenz Bezug genommen wird; Polyolefine mit endständiger Bernsteinsäuregruppe, die gegebenenfalls verestert oder amidiert ist, beispielsweise die Verbindungen, die in den Druckschriften US-A-4,234,435, US-A-4,708,753, US-A-5,129,972, US-A-4,931,110, GB-A-2,156,799 und US-A-4,919,179 beschrieben wurden, auf die hier als Referenz Bezug genommen wird. Von den Polyolefinen mit endständiger Bernsteinsäuregruppe können insbesondere die Polyisobutylene mit modifizierter endständiger Bernsteinsäuregruppe genannt werden, wie die von der Firma Lubrizol erhältlichen Handelsprodukte mit den Bezeichnungen L2724 und L2721.

[0064] Der Mengenanteil des emulgierenden grenzflächenaktiven Stoffes kann in den Emulsionen, die als frei von emulgierenden grenzflächenaktiven Stoffen bezeichnet werden, im Bereich von 0 bis 1 % liegen. In den anderen Emulsionen kann der Mengenanteil der Emulgatoren (emulgierende grenzflächenaktive Stoffe oder amphiphile Polymere) 0,01 bis 10 % des Gesamtgewichts der Zusammensetzung und vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, ausmachen.

[0065] Alle erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können in bekannter Weise auch in der Kosmetik und Dermatologie übliche Zusatzstoffe enthalten, wie andere herkömmliche hydrophile oder lipophile Gelbildner und/oder Verdickungsmittel; schaumbildende grenzflächenaktive Stoffe; Polymere; Hydratisierungsmittel; Emollientien; hydrophile oder lipophile Wirkstoffe; Radikalfänger für freie Radikale; Maskierungsmittel; Antioxidantien; Konservierungsmittel; Alkalisierungsmittel oder Ansäuerungsmittel; Parfums; Pigmente; Füllstoffe; Filmbildner; Farbmittel und deren Gemische. Die Mengenanteile dieser verschiedenen Zusatzstoffe sind so, wie sie herkömmlich auf den jeweiligen Gebieten verwendet werden.

Gelbildner

[0066] Von den Gelbildnern können beispielsweise die hydrophilen Polymere genannt werden, wie die Carboxyvinylpolymere, beispielsweise Carbomere; 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäurepolymere, die in wässriger Phase löslich oder dispergierbar sind, beispielsweise das unter der Bezeichnung "Hostacerin AM-PS" von der Firma Clariant im Handel erhältliche Polymer; synthetische neutrale Polymere, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylacetat (PVA); Polysaccharide, wie Guargummi, Xanthangummi und Cellulosederivate, wie beispielsweise Hydroxyethylcellulose; wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Siliconderivate, beispielsweise Acrylsilicone und kationische Silicone. Es kann auch auf lipophile Gelbildner zurückgegriffen werden, beispielsweise modifizierte Tone oder modifizierte Polysaccharide.

Wirkstoffe

[0067] Von den in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendbaren Wirkstoffen können beispielsweise genannt werden: Hydratisierungsmittel, z. B. Proteinhydrolysate und Polyole wie Glycerin, Glycole wie Polyethylenglycole und Zuckerderivate; natürliche Extrakte; entzündungshemmende Wirkstoffe; Procyannidin-Oligomere; Vitamine wie Vitamin A (Retinol), Vitamin C (Ascorbinsäure), Vitamin E (Tocopherol), Vitamin B5 (Panthenol), Vitamin B3 (Niacinamid), die Derivate dieser Vitamine (insbesondere die Ester und deren Gemische); Harnstoff; Coffein; depigmentierende Wirkstoffe, wie Kojisäure, Hydrochinon und Kaffeesäure; Salicylsäure und ihre Derivate; alpha-Hydroxysäuren, beispielsweise Milchsäure und Glycolsäure und deren Derivate; Retinoide, wie Carotinoide und Vitamin A-Derivate; Sonnenschutzfilter; Hydrocortison; Melatonin; Algenextrakte, Pilzextrakte, Pflanzenextrakte, Hefeextrakte, Bakterienextrakte; Enzyme; DHEA und seine Derivate und Metaboliten; antibakterielle Wirkstoffe, wie 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (oder Triclosan), 3,4,4'-Trichlorcarbanilid (oder Triclocarban) und die oben angegebenen Säuren, insbesondere Salicylsäure und ihre Derivate; Mattierungsmittel, wie Fasern; straffende Wirkstoffe; und deren Gemische.

Schaumbildende grenzflächenaktive Stoffe

[0068] Von den schaumbildenden grenzflächenaktiven Stoffen können die nichtionischen, anionischen, amphoteren und zwitterionischen schaumbildenden Tenside und deren Gemische angegeben werden.

[0069] Die nichtionischen schaumbildenden grenzflächenaktiven Stoffe können beispielsweise unter den Alkylpolyglucosiden (APG), Maltoseestern, mehrfach mit Glycerin veretherten Fettalkoholen, Glucaminderivaten, wie 2-Ethylhexyloxycarbonyl-n-methylglucamin und deren Gemischen ausgewählt werden. Von den Alkylpolyglucosiden sind insbesondere das Decylglucosid (Alkyl-C9/C11-polyglucosid (1.4)), wie beispielsweise das Produkt, das unter dem Namen MYDOL 10® von der Firma Kao Chemicals verkauft wird, das Produkt, das unter der Bezeichnung PLANTAREN 2000 UP® von der Firma Henkel erhältlich ist, und das Produkt, das unter dem Namen ORAMIX NS 10® von der Firma Seppic angeboten wird; das Caprylyl/Caprylglucosid, wie das Produkt, das unter dem Namen ORAMIX CG 110® von der Firma Seppic erhältlich ist; das Laurylglucosid, beispielsweise die Produkte mit den Bezeichnungen PLANTAREN 1200 N® und PLANTACARE 1200® von der Firma Henkel; und das Cocoglucosid zu nennen, beispielsweise das Produkt, das unter dem Namen PLANTACARE 818/UP® von der Firma Henkel im Handel angeboten wird.

[0070] Die anionischen grenzflächenaktiven Stoffe können insbesondere unter Carboxylaten; Aminosäurederivaten, wie Sarcosinaten und insbesondere Acylsarcosinaten, wie Natriumlauroylsarcosinat, Natriummyristoylsarcosinat; Alkylsulfaten; Alkylethersulfaten, wie Natriumlaurylethersulfat und Ammoniumlaurylethersulfat; Sulfonaten, beispielsweise alpha-Olefin sulfonaten; Isethionaten und Acylisethionaten, beispielsweise Natriumcocoylisethionat; Tauraten; Sulfosuccinaten; Alkylsulfoacetaten; Phosphaten und Alkylphosphaten, wie Laurylphosphat; Polypeptiden; anionischen Alkylpolyglucosidderivaten; Seifen von Fettsäuren, wie Kaliumsalzen oder Natriumsalzen von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure (Kaliumlaurat, Kaliummyristat, Kaliumpalmitat und Kaliumstearat oder Natriumlaurat, Natriummyristat, Natriumpalmitat und Natriumstearat); und deren Gemischen ausgewählt werden.

[0071] Die amphoteren und zwitterionischen grenzflächenaktiven Stoffe können beispielsweise unter den Betainen, wie Cocobetain, Laurylbetain, ethoxyliertem Laurylbetain, ethoxyliertem Stearylbetain; N-Alkylamidobetainen, beispielsweise Cocoamidopropylbetain; Glycinderivaten, wie Natrium-N-cocoylglycinat oder Kalium-N-cocoylglycinat; Sultainen, beispielsweise Cocoylamidopropylhydroxysulfobetain; Alkylpolyaminocarboxylaten; Alkylamphoacetaten, beispielsweise N-Dinatrium-N-cocoyl-N-carboxymethoxyethyl-N-carboxymethylethylendiamin und N-Dinatrium-N-cocoyl-N-hydroxyethyl-N-carboxymethyl-ethylendiamin; und deren Gemischen ausgewählt werden.

Sonnenschutzfilter

[0072] Die Sonnenschutzfilter können unter den organischen Filtern, physikalischen Filtern und deren Gemischen ausgewählt werden.

[0073] Beispiele für im UV-A- und/oder UV-B-Bereich wirksame organische Filter sind die folgenden Verbindungen, die mit ihren CTFA-Namen angegeben sind:

p-Aminobenzoesäurederivate:

PABA,
Ethyl PABA,
Ethyl Dihydroxypropyl PABA,
Ethylhexyl Dimethyl PABA, das insbesondere unter der Bezeichnung "ESCALOL 507" von ISP erhältlich ist,
Glyceryl PABA,
PEG-25 PABA, das unter der Bezeichnung "UVINUL P25" von BASF erhältlich ist,

Salicylsäurederivate:

Homosalate, unter der Bezeichnung "EUSOLEX HMS" von RONA/EM INDUSTRIES im Handel,
Ethylhexyl Salicylate, unter dem Namen "NEO HELIOPAN OS" von der Firma HAARMANN und REIMER im Handel,
Dipropylenglycol Salicylate, unter dem Namen "DIPSAL" von SCHER erhältlich,
TEA Salicylate, unter dem Namen "NEO HELIPOAN TS" von HAARMANN und REIMER im Handel,

Dibenzoylmethanderivate

Butyl Methoxydibenzoylmethane, das insbesondere unter der Handelsbezeichnung "PARSOL 1789" von HOFFMANN LAROCHE erhältlich ist,

Zimtsäurederivate:

Ethylhexyl Methoxycinnamate, das insbesondere unter der Handelsbezeichnung "PARSOL MCX" von HOFMANN LA ROCHE erhältlich ist,
Isopropyl Methoxy Cinnamate,
Isoamyl Methoxy Cinnamate, das unter dem Handelsnamen "NEO HELIOPAN E 1000" von HAARMANN und REIMER im Handel ist,
Cinoxate,
DEA Methoxycinnamate,
Diisopropyl Methylcinnamate,
Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate,

β,β' -Diphenylacrylate:

Octocrylene, insbesondere mit dem Handelsnamen "UVINUL N539" von BASF im Handel,
Etocrylene, insbesondere unter dem Handelsnamen "UVINUL N35" von BASF im Handel,

Benzophenonderivate:

Benzophenone-1, unter dem Handelsnamen "UVINUL 400" von BASF erhältlich,
Benzophenone-2, unter dem Handelsnamen "UVINUL D50" von BASF erhältlich,
Benzophenone-3 oder Oxybenzone, unter dem Handelsnamen "UVINUL M40" von BASF im Handel,
Benzophenone-4, unter dem Handelsnamen "UVINUL MS40" von BASF angeboten,
Benzophenone-5,
Benzophenone-6, unter dem Handelsnamen "HELISORB 11" von NORQUAY erhältlich,
Benzophenone-8, unter dem Handelsnamen "SPECTRA-SORG UV-24" von PAR AMERICAN CYANAMID erhältlich,
Benzophenone-9, unter dem Handelsnamen "UVINUL DS-49" von BASF erhältlich,
Benzophenone-12,

Benzylidencampherderivate:

3-Benzylidene Camphor, unter dem Namen "MEXORYL SD" von CHIMEX hergestellt,
4-Methylbenzylidene Camphor, unter dem Namen "EUSOLEX 6300" von MERCK im Handel,
Benzylidene Camphor Sulfonic Acid, unter dem Handelsnamen "MEXORYL SL" von CHIMEX erhältlich,
Camphor Benzalkonium Methosulfate, unter dem Namen "MEXORYL SO" von CHIMEX erhältlich,
Terephthalylidene Dicumyl Sulfonic Acid, unter dem Namen "MEXORYL SX" von CHIMEX hergestellt,
Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor, unter dem Namen "MESORYL SW" von CHIMEX erhältlich,

Benzimidazolderivate:

Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid, insbesondere unter dem Handelsnamen "EUSOLEX 232" von MERCK erhältlich,
Benzimidazilate, unter dem Handelsnamen "HEO HELIOPAN AP" von HAARMANN und REIMER erhältlich,

Triazinderivate:

Anisotriazine, unter dem Handelsnamen "TINOSORB S" von CIBA GEIGY erhältlich,
Ethylhexyl Triazone, insbesondere unter dem Handelsnamen "UVINUL T150" von BASF im Handel,
Diethylhexyl Butamido Triazone, unter dem Handelsnamen "UVASORB HEB" von SIGMA 3V erhältlich,

Benzotriazolderivate:

Drometrizole Trisiloxane, unter dem Namen "SILATRIZOLE" von RHODIA CHIMIE erhältlich,

Anthranilsäurederivate:

Menthyl Anthranilate, unter dem Handelsnamen "NEO HELIOPAN MA" von HAARMANN und REIMER erhältlich,

Imidazolinderivate:

Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

Benzalmalonatderivate:

Polyorganosiloxane mit Benzalmalonatfunktion, unter dem Handelsnamen "PARSOL SLX" von HOFMANN LA ROCHE erhältlich, und deren Gemische.
und deren Gemische.

[0074] Die organischen UV-Filter, die besonders bevorzugt werden, sind unter den folgenden Verbindungen ausgewählt:

- Ethylhexyl Salicylate,
- Butyl Methoxydibenzoylmethane,
- Ethylhexyl Methoxycinnamate,
- Octocrylene,
- Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
- Therephtalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,
- Benzophenone-3,
- Benzophenone-4,
- Benzophenone-5,
- 4-Methylbenzylidene Camphor,
- Benzimidazilate,
- Anisotriazine,
- Ethylhexyl Trierzone,
- Diethylhexyl Butamido Trierzone,
- Methylen bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol,
- Drometrisole Trisiloxane,
- und deren Gemischen.

[0075] Von den physikalischen Filtern können beispielsweise die Oxide von Titan oder Zink in Form von Mikro- oder Nanopartikeln (Nanopigmenten), die gegebenenfalls umhüllt sind, und deren Gemische angegeben werden. Es können beispielsweise das hydrophile Nanotitan, das unter der Bezeichnung MIRASUN TIW60 von der Firma Rhodia erhältlich ist, und das lipophile Nanotitan, das unter der Bezeichnung MT100T von TAY-CA im Handel ist, angegeben werden.

Pigmente

[0076] Die Pigmente werden insbesondere in Zusammensetzungen zum Schminken eingesetzt. Von den Pigmenten können die anorganischen Pigmente und insbesondere die Metalloxide, wie Titandioxid, Zirkoniumdioxid oder Cerdioxid sowie die Oxide von Zink, Eisen oder Chrom, Eisenblau, Perlglanzpigmente, wie mit Titandioxid, Eisenoxid, natürlichem Pigment oder Bismuthoxidchlorid bedeckte Glimmerpigmente sowie farbige Titan-anglimmerpigmente; und die organischen Pigmente angegeben werden, wie Ruß und die Lacke, bei denen es sich um Salze von Calcium, Barium, Aluminium oder Zirkonium handelt, saure Farbstoffe, wie beispielsweise Halogenosäuren, Azofarbstoffe oder Anthrachinon-Farbstoffe.

[0077] Die Pigmente können so behandelt werden, dass ihre Oberfläche hydrophob wird; die Behandlung kann nach Verfahren erfolgen, die dem Fachmann bekannt sind; die Pigmente können insbesondere mit Siliconverbindungen umhüllt sein, wie PDMS und/oder mit Polymeren.

Füllstoffe

[0078] Von den Füllstoffen können neben den Pigmenten beispielsweise angegeben werden: Siliciumoxidpulver; Talk; Polyamidpartikel und insbesondere die Partikel, die unter der Bezeichnung ORGASOL von der Firma Atochem erhältlich sind; Polyethylenpulver; Mikrosphären auf der Basis von Acrylcopolymeren, beispielsweise die Mikrosphären aus Ethylenglycoldimethacrylat/Laurylmethacrylat-Copolymer, die von der Firma Dow Corning unter der Bezeichnung POLYTRAP erhältlich sind; expandierte Pulver, wie beispielsweise Mikrohohlkugeln und besonders die Mikrosphären, die unter der Bezeichnung EXPANCEL von der Firma Kemanord Plast oder unter der Bezeichnung MICROPEARL F 80 ED von der Firma Matsumoto erhältlich sind; Pulver von natürlichen organischen Materialien, wie Maisstärke, Weizenstärke oder Reisstärke, die gegebenenfalls vernetzt

sind, beispielsweise die Pulver von mit Octenylbernsteinsäureanhydrid vernetzter Stärke, die unter der Bezeichnung DRY-FLO von der Firma National Starch im Handel sind; Siliconharzmikrokugeln, beispielsweise die Mikrokugeln, die unter der Bezeichnung TOSPEARL von der Firma Toshiba Silicone verkauft werden; und deren Gemische.

[0079] Der Fachmann wird natürlich die gegebenenfalls in die erfindungsgemäße Zusammensetzung einzuarbeitende(n) Verbindung(en) so auswählen, dass die mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verbundenen vorteilhaften Eigenschaften durch den beabsichtigten Zusatz nicht oder nicht wesentlich verändert werden.

[0080] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können als Gele, Lotionen, Milche, mehr oder weniger cremige Cremes, Pasten vorliegen. Die Zusammensetzungen werden nach üblichen Verfahren hergestellt. Da das verwendete Blockpolymer wasserlöslich ist, wird es im Allgemeinen in eine wässrige Phase gegeben.

[0081] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können als Produkt für die Pflege, zur Behandlung, zum Schutz, zur Reinigung, zum Abschminken und/oder zum Schminken von Keratinsubstanzen (Haut, Haare, Kopfhaut, Wimpern, Augenbrauen, Nägel oder Schleimhäute) verwendet werden, beispielsweise als Cremes zum Schutz, zur Behandlung oder zur Pflege des Gesichts, der Hände oder des Körpers, Körpermilche zum Schutz oder zur Pflege, Gele oder Schäume für die Pflege der Haut und/oder der Schleimhäute (Lippen).

[0082] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können Sonnenschutzfilter enthalten und daher auch als Sonnenschutzprodukte verwendet werden.

[0083] Die Zusammensetzungen können als Produkte zum Schminken und insbesondere zum Schminken der Haut, der Augenbrauen, der Wimpern und der Lippen eingesetzt werden, beispielsweise als Cremes für das Gesicht, Make-up, Mascara, Lippenstift. Solche Produkte enthalten im Allgemeinen Pigmente.

[0084] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch als Produkte, die abgespült werden, oder als Produkte, die nicht abgespült werden, zur Reinigung der Haut des Gesichts und/oder des Körpers und/oder zur Reinigung der Haare verwendet werden, beispielsweise als Produkte für die Haarbehandlung einschließlich der Pflege und Konditionierung der Haare.

[0085] Die Erfindung bezieht sich auch auf die kosmetische Verwendung einer oben definierten kosmetischen Zusammensetzung als Produkt für die Haarbehandlung, das ausgespült wird oder im Haar verbleibt.

[0086] Die Erfindung bezieht sich auch auf die kosmetische Verwendung einer oben definierten kosmetischen Zusammensetzung als Produkt für die Reinigung und/oder zum Schminken der Haut und/oder der Augen.

[0087] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer oben definierten kosmetischen Zusammensetzung als Produkt für die Pflege der Haut, der Haare, der Kopfhaut, der Wimpern, der Augenbrauen, der Nägel oder der Schleimhäute.

[0088] Die Erfindung bezieht sich ferner auf die kosmetische Verwendung einer oben definierten kosmetischen Zusammensetzung als Produkt zum Schminken.

[0089] Die Erfindung bezieht sich ferner auf die kosmetische Verwendung einer oben definierten kosmetischen Zusammensetzung als Produkt für den Lichtschutz (Schutz gegen Sonne und/oder UV-Strahlung bei Sonnenbänken).

[0090] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur kosmetischen Behandlung (nicht therapeutisch) einer Keratinsubstanz (Haut, Kopfhaut, Haare, Wimpern, Augenbrauen, Nägel oder Schleimhäute), das dadurch gekennzeichnet ist, dass auf die Keratinsubstanz eine oben definierte kosmetische Zusammensetzung aufgetragen wird. Bei der Keratinsubstanz handelt es sich insbesondere um die Haut.

Beispiele

[0091] Das Gelbildungsvermögen der Polymere wurde rheologisch mit einem Rheometer vom Typ RS150 (Haake) nachgewiesen, das mit einer vorgegebenen Last arbeitet und eine Kegel-Platte-Geometrie 35 mm/2° hat. Ein System zur Einstellung der Temperatur (Peltier-Effekt) ermöglicht es, die Temperatur der Probe während der Messungen bei 20 °C zu halten. Die rheologischen Eigenschaften werden im Fließmodus und dyna-

mischen Modus ermittelt.

Messungen im Fließmodus:

[0092] Die Messungen werden durchgeführt, indem bezüglich der Last im Gleichgewicht eine aufsteigende Rampe und eine absteigende Rampe von 0 Pa bis zu einer Last entsprechend einer Schergeschwindigkeit von 500 s^{-1} auferlegt wird. Mit den Messungen kann die Viskosität der untersuchten Systeme für Schergeschwindigkeiten von $0,01$ bis 100 s^{-1} ermittelt werden.

Dynamische Messungen:

[0093] Die Grenzen der linearen viskoelastischen Bereiche wurden bei 10^{-2} und 1 Hz ermittelt, indem die Probe einer Reihe von sinusförmigen Beanspruchungen mit fester Frequenz und zwischen zwei Grenzen logarithmisch verteilten, steigenden Amplituden (5 Punkte pro Dekade) ausgesetzt wurde. Das lineare viskoelastische Verhalten wird charakterisiert, indem die Probe einer Reihe von 20 sinusförmigen Beanspruchungen mit logarithmisch zwischen 10 und 10^2 Hz verteilten Frequenzen und solchen Amplituden ausgesetzt wird, dass die Amplitude der Deformation konstant ist und in dem zuvor bestimmten linearen Bereich liegt. Mit diesen Messungen kann der komplexe Modul G^* bei 1 Hz und der Verlustwinkel δ bei 1 Hz im linearen viskoelastischen Bereich ermittelt werden. G^* und δ sind viskoelastische Parameter, die verwendet werden, um die physikalischen Eigenschaften von viskoelastischen Fluiden zu bestimmen, wie in "An introduction to rheology" von H. A. BARNES, J. F. HUTTON, K. WALTERS, Seiten 46 bis 54 (Ed. Elsevier 1989) beschrieben wurde. Der Modul G^* ist auch die Quadratwurzel der Summe der Quadrate des elastischen Moduls G' (Speichermodul oder "Storage Modulus") und des Verlustmoduls G'' (Verlustmodul oder "Loss Modulus"). Die Tangente des Verlustwinkels δ ist ferner gleich dem Verhältnis G''/G' .

[0094] In den folgenden Beispielen wurde das verwendete Dreiblockpolymer durch anionische Polymerisation hergestellt.

Beispiel 1

[0095] Wässrige Lösung, die $0,6 \%$ (Gew.-%) eines Dreiblockpolymers Polystyrol (2500 g/mol) – Natriumpolyacrylat (29800 g/mol) – Polystyrol (2500 g/mol) enthält. In diesem Blockpolymer beträgt der Anteil des wasserlöslichen ionischen Blocks A $85,63 \%$ des Gesamtgewichts des Dreiblockpolymers.

[0096] Die Lösung wird hergestellt, indem die entsprechende Menge des pulverförmigen Polymers einfach unter Rühren in entmineralisiertem Wasser bei 25°C gelöst wird. Für die Herstellung dieser Lösung ist kein spezielles Dispersionsverfahren nötig. Die Lösung ist transparent und geliert.

Rheologische Messungen im Fließmodus:

Viskosität ($0,001 \text{ s}^{-1}$) = $2000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

Viskosität (100 s^{-1}) = $0,3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

Rheologische Messungen im dynamischen Modus:

$G^* (1 \text{ Hz}) = 45 \text{ Pa}$

$\delta (1 \text{ Hz}) = 8^\circ$

[0097] Das Dreiblockpolymer Polystyrol (2500 g/mol) – Natriumpolyacrylat (29800 g/mol) – Polystyrol (2500 g/mol) kann Wasser in einer geringen Massekonzentration ($0,6 \%$) gelieren. Die Lösung hat einen rheofluidisierenden Charakter und ein elastisches Verhalten, die ausgeprägt sind. Das Gelbildungsvermögen des Polymers ist für die verschiedenen Chargen reproduzierbar.

Beispiel 2

[0098] Wässrige Lösung, die 3% (Gew.-%) eines Dreiblockpolymers Polystyrol (2500 g/mol) – Natriumpolyacrylat (29800 g/mol) – Polystyrol (2500 g/mol) enthält. In diesem Blockpolymer beträgt der Anteil des wasserlöslichen ionischen Blocks A $85,63 \%$ des Gesamtgewichts des Dreiblockpolymers.

[0099] Die Lösung wird hergestellt, indem die entsprechende Menge des pulverförmigen Polymers einfach

unter Rühren in entmineralisiertem Wasser bei 25 °C gelöst wird. Für die Herstellung dieser Lösung ist kein spezielles Dispersionsverfahren nötig. Die Lösung ist transparent und geliert.

Rheologische Messungen im Fließmodus:

Viskosität ($0,001 \text{ s}^{-1}$) = 20 000 Pa·s

Viskosität (100 s^{-1}) = 8 Pa·s

Rheologische Messungen im dynamischen Modus:

G^* (1 Hz) = 1200 Pa

δ (1 Hz) = 48°

[0100] Das Dreiblockpolymer Polystyrol (2500 g/mol) – Natriumpolyacrylat (29800 g/mol) – Polystyrol (2500 g/mol) hat in einer Massekonzentration von 3 % ein größeres Gelbildungsvermögen als bei einer Konzentration von 0,6 %. Das elastische Verhalten ist ebenfalls ausgeprägter. Das Gelbildungsvermögen des Polymers ist für die verschiedenen Chargen reproduzierbar.

Beispiel 3

[0101] Wässrige Lösung, die 2 % (Gew.-%) eines Dreiblockpolymers Polystyrol (2500 g/mol) – Natriumpolyacrylat (29800 g/mol) – Polystyrol (2500 g/mol) enthält. In diesem Dreiblockpolymer beträgt der Anteil des Blocks A (wasserlöslicher Natriumpolyacrylatblock) 85,63 % des Gesamtgewichts des Dreiblockpolymers.

[0102] Die Lösung wird hergestellt, indem die entsprechende Menge des pulverförmigen Polymers einfach unter Rühren in entmineralisiertem Wasser bei 25 °C während 7 Stunden gelöst wird. Die Lösung ist transparent und geliert.

Rheologische Messungen im dynamischen Modus:

[0103] Diese Messungen werden mit einem Rheometer Rheometrics RFS III, der eine Kegel/Platte-Geometrie 25 mm/0,04 rad aufweist, unter den folgenden Messbedingungen durchgeführt:

- Deformation = 0,15 %, sodass man sich im linearen Bereich der Viskoelastizität befindet,
- Frequenzen im Bereich von 0,01 bis 100 rad/s.

[0104] Die Werte des Elastizitätsmoduls G' und des Verlustmoduls G'' , die für eine Frequenz von 1 rad/s gemessen werden, sind die folgenden:

G' (1 rad/s) = 350 Pa

G'' (1 rad/s) = 50 Pa

[0105] Die Ergebnisse zeigen, dass das Dreiblockpolymer in einer Konzentration von 2 % (Gew.-%) in Wasser gute Gelbildungseigenschaften besitzt.

Beispiel 4

[0106] Es wird eine wässrige Lösung hergestellt, die ein Gemisch von Dreiblockpolymeren und Zweiblockpolymeren enthält: 0,6 Gew.-% eines Dreiblockpolymers Polystyrol (2500 g/mol) – Natriumpolyacrylat (29800 g/mol) – Polystyrol (2500 g/mol) und 0,6 Gew.-% eines Zweiblockpolymers Polystyrol (3600 g/mol) – Polyethylenoxid (7000 g/mol).

[0107] Die Lösung wird hergestellt, indem die entsprechende Menge der pulverförmigen Polymere einfach unter Rühren in entmineralisiertem Wasser bei 25 °C gelöst wird. Die Lösung ist transparent und geliert.

Rheologische Messungen im Fließmodus:

Viskosität ($0,001 \text{ s}^{-1}$) = 3000 Pa·s

Viskosität (100 s^{-1}) = 1 Pa·s

Rheologische Messungen im dynamischen Modus:

$G^* (1 \text{ Hz}) = 220 \text{ Pa}$
 $\delta (1 \text{ Hz}) = 7^\circ$

Vergleichsversuch

[0108] Es wird das Gelbildungsvermögen, das mit dem Gemisch aus Dreiblock- und Zweiblockpolymeren des Beispiels 3 erhalten wird, mit dem Gelbildungsvermögen verglichen, das mit dem Dreiblockpolymer (Beispiel 1) und mit dem Zweiblockpolymer einzeln erzielt wird.

[0109] Zur Beurteilung des Gelbildungsvermögens des Zweiblockpolymers wird eine wässrige Lösung mit 0,6 Gew.-% des Zweiblockpolymers Polystyrol (3600 g/mol) – Polyethylenoxid (7000 g/mol) hergestellt.

[0110] Die Lösung wird hergestellt, indem die entsprechende Menge des Polymers in Pulverform unter Rühren bei 25 °C in entmineralisiertem Wasser gelöst wird. Die erhaltene Lösung ist transparent und geliert.

Rheologische Messungen im Fließmodus:

Viskosität ($0,01 \text{ s}^{-1}$) = 0,012 Pa·s
Viskosität (100 s^{-1}) = 0,009 Pa·s

[0111] Das Zweiblockpolymer Polystyrol (3600 g/mol) – Polyethylenoxid (7000 g/mol) ist in Wasser bei einer Gewichtungskonzentration von 0,6 % löslich, es hat jedoch unter diesen Konzentrationsbedingungen kein Gelbildungsvermögen für Wasser.

[0112] Die Ergebnisse der rheologischen Messungen des Beispiels 3 zeigen jedoch, dass durch die Kombination des Dreiblockpolymers Polystyrol (2500 g/mol) – Natriumpolyacrylat (29800 g/mol) – Polystyrol (2500 g/mol) und des Zweiblockpolymers Polystyrol (3600 g/mol) – Polyethylenoxid (7000 g/mol) bei geringen Gewichtungskonzentrationen (jedes Polymer 0,6 Gew.-%) eine gelierte wässrige Lösung gebildet werden kann.

[0113] Es ergibt sich ein synergistischer Effekt, da die beobachteten Gelbildungseigenschaften sehr viel besser sind als die der Lösungen mit 0,6 % jedes Polymers-Dreiblockpolymer oder Zweiblockpolymer einzeln. Die Ergebnisse zeigen die synergistische Wirkung bei der Gelbildung für das Gemisch aus dem ionischen Dreiblockpolymer B-A-B und dem neutralen Zweiblockpolymer A'-B.

Beispiel 5

Einfluss von grenzflächenaktiven Stoffen auf das Gelbildungsvermögen

[0114] Dieses Beispiel zeigt, dass das Gelbildungsvermögen der erfindungsgemäß verwendeten Polymere in Gegenwart von grenzflächenaktiven Stoffen erhalten bleibt.

[0115] Es wird durch einfaches Lösen der entsprechenden Menge des Polymers und des grenzflächenaktiven Stoffes in Pulverform in entmineralisiertem Wasser unter Rühren bei 25 °C eine wässrige Lösung hergestellt, die 1,2 % (Gew.-%) eines Dreiblockpolymers Polystyrol (2500 g/mol) – Natriumpolyacrylat (29800 g/mol) – Polystyrol (2500 g/mol) enthält. Diese Lösung ist transparent und geliert.

Ohne grenzflächenaktiven Stoff:

Rheologische Messungen im Fließmodus:

Viskosität ($0,01 \text{ s}^{-1}$) = 500 Pa·s
Viskosität (100 s^{-1}) = 1 Pa·s

Mit 0,24 % des nichtionischen grenzflächenaktiven Stoffs (PEG-100-stearat):

Viskosität ($0,01 \text{ s}^{-1}$) = 500 Pa·s
Viskosität (100 s^{-1}) = 1 Pa·s

Mit 1,2 % des nichtionischen grenzflächenaktiven Stoffs (PEG-100-stearat):

Viskosität ($0,01 \text{ s}^{-1}$) = $40 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

Viskosität (100 s^{-1}) = $0,4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

[0116] Das Gelbildungsvermögen wird durch die Gegenwart des grenzflächenaktiven Stoffes zwar beeinträchtigt, es ist jedoch immer noch vorhanden.

Beispiele für Zusammensetzungen

[0117] Die Beispiele für erfindungsgemäße Emulsionen werden zur Erläuterung angegeben und sind nicht einschränkend zu verstehen. Falls nicht anderes angegeben ist, bedeuten die Mengenanteile Gewichtsprozent.

Beispiel 6: Milch für den Körper (O/W-Emulsion ohne emulgierendes Tensid)

[0118]

Wässrige Phase:

Dreiblockpolymer Polystyrol (2500 g/mol) – Natriumpolyacrylat (29800 g/mol) – Polystyrol (2500 g/mol)	0,52 %
Konservierungsmittel	0,2 %
entmineralisiertes Wasser	84,28 %

Ölphase:

Parleamöl	9 %
Cyclohexadimethylsiloxan	6 %

Vorgehensweise: Die wässrige Phase wird hergestellt, indem das Polymer in dem entmineralisierten Wasser, das das Konservierungsmittel enthält, unter Rühren während 2 Stunden gelöst wird. Die Ölphase wird dann langsam unter Rühren in die wässrige Phase gegeben.

[0119] Das Dreiblockpolymer Polystyrol (2500 g/mol) – Natriumpolyacrylat (29800 g/mol) – Polystyrol (2500 g/mol) kann alleine die wässrige Phase gelieren und die gesamte Ölphase emulgieren. Man erhält eine schöne gelierte Emulsion, die als Milch für den Körper verwendet werden kann.

Beispiel 7: hydratisierende Creme (O/W-Emulsion ohne emulgierendes Tensid)

[0120]

Wässrige Phase:

Dreiblockpolymer Polystyrol (2500 g/mol) – Natriumpolyacrylat (29800 g/mol) – Polystyrol (2500 g/mol)	2,6 %
Konservierungsmittel	0,2 %
entmineralisiertes Wasser	82,2 %

Ölphase:

Parleamöl	9 %
Cyclohexadimethylsiloxan	6 %

Vorgehensweise: Die wässrige Phase wird hergestellt, indem das Polymer in dem entmineralisierten Wasser, das das Konservierungsmittel enthält, unter Rühren während 2 Stunden gelöst wird. Die Ölphase wird dann langsam unter Rühren in die wässrige Phase gegeben.

[0121] Das Dreiblockpolymer Polystyrol (2500 g/mol) – Natriumpolyacrylat (29800 g/mol) – Polystyrol (2500 g/mol) kann alleine die wässrige Phase gelieren und die gesamte Ölphase emulgieren. Man erhält eine schöne

gelierete Emulsion, die als hydratisierende Creme verwendet werden kann.

Patentansprüche

1. Kosmetische und/oder dermatologische Zusammensetzung, die in Form einer O/W-Emulsion vorliegt, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie mindestens eine Ölphase und mindestens eine wässrige Phase aufweist, die mindestens ein wasserlösliches oder in Wasser dispergierbares Polymer mit einer Dreiblockstruktur B-A-B enthält, in der A ein ionischer wasserlöslicher Polymerblock ist und B einen hydrophoben Polymerblock bedeutet, wobei der Mengenanteil des Polymerblocks A mindestens 50 % des Gesamtgewichts des Dreiblockpolymers ausmacht.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der ionische wasserlösliche Block A ausgehend von einem oder mehreren wasserlöslichen Monomeren (Ia) oder deren Salzen erhalten wird, wobei die Monomere (Ia) ausgewählt sind unter:

- (Meth)acrylsäure,
- Styrolsulfonsäure,
- Vinylsulfonsäure und (Meth)allylsulfonsäure,
- Vinylphosphonsäure,
- Maleinsäure,
- Itaconsäure,
- Crotonsäure,
- Dimethyldiallylammoniumchlorid,
- Methylvinylimidazoliumchlorid,
- ethylenischen Carboxybetainen oder Sulfobetainen,
- wasserlöslichen Vinylmonomeren der folgenden Formel (I):



wobei in der Formel:

- R unter -H, -CH₃, -C₂H₅ oder -C₃H₇ ausgewählt ist;
- X ausgewählt ist unter:
 - Alkoxygruppen vom Typ -OR₁, worin R₁ eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, die mit mindestens einer Carboxylatgruppe; Sulfonatgruppe; Sulfatgruppe; Phosphatgruppe und/oder einer quartären Ammoniumgruppe (-N⁺R₂R₃R₄) substituiert ist, wobei die Gruppen R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von R₁ + R₂ + R₃ + R₄ 6 nicht übersteigt; wobei die Gruppe R₁ gegebenenfalls substituiert ist mit einem Halogenatom; einer Hydroxygruppe; einer Carboxygruppe; einer Ethergruppe; einer primären Aminogruppe; einer sekundären Aminogruppe (-NHR₅); oder einer tertiären Aminogruppe (-NR₅R₆), wobei die Gruppen R₅ und R₆ unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von R₁ + R₅ + R₆ 6 nicht übersteigt;
 - den Gruppen -NH₂, -NHR₇ und -NR₇R₈, wobei R₇ und R₈ unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome von R₇ + R₈ 6 nicht übersteigt, wobei die Gruppe R₇ und/oder R₈ mit mindestens einer Carboxylatgruppe; Sulfonatgruppe; Sulfatgruppe; Phosphatgruppe und/oder einem quartären Amin (-N⁺R₉R₁₀R₁₁) substituiert ist, wobei die Gruppen R₉, R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von R₇ + R₈ + R₉ + R₁₀ + R₁₁ 6 nicht übersteigt; wobei die Gruppen R₇ und/oder R₈ gegebenenfalls mit einem Halogenatom; oder einer Hydroxygruppe; einer Carboxygruppe; einer Ethergruppe; einer primären Aminogruppe; einer sekundären Aminogruppe (-NHR₅); oder einer tertiären Aminogruppe (-NR₅R₆) substituiert sind, wobei R₅ und R₆ die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von R₇ + R₈ + R₉ + R₁₀ + R₁₁ 6 nicht übersteigt;
- wobei die Gruppen R und X so gewählt sind, dass das Monomer der Formel (I) wasserlöslich ist;
- Gemischen dieser Monomere.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der ionische wasserlösliche

Block A ferner ausgehend von einem oder mehreren Monomeren erhalten wird, die unter den hydrophoben Monomeren (Ib), neutralen wasserlöslichen Monomeren (Ic) und deren Gemischen ausgewählt sind.

4. Zusammensetzung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Monomer (Ib) ausgewählt ist unter:

- Styrol und seinen Derivaten;
- Vinylacetat;
- Vinylethern der Formel $\text{CH}_2=\text{CHOR}_{12}$, worin R_{12} eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist;
- Acrylnitril;
- Caprolacton,
- Vinylchlorid und Vinylidenchlorid;
- ungesättigten Siliconmonomeren;
- hydrophoben Vinylmonomeren der Formel (II):



wobei in der Formel:

- R_{13} unter -H, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ oder $-\text{C}_3\text{H}_7$ ausgewählt ist;
- X_1 ausgewählt ist unter:
 - Alkoxygruppen vom Typ $-\text{OR}_{14}$, wobei R_{14} eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet;
 - den Gruppen $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}_{15}$ und $-\text{NR}_{15}\text{R}_{16}$, wobei R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind, mit der Maßgabe, dass die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome von $\text{R}_{15} + \text{R}_{16}$ 6 nicht übersteigt;
 - wobei die Substituenten R_{13} und X_1 so gewählt sind, dass das Monomer der Formel (II) hydrophob ist;
- Gemischen dieser Monomere.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass das neutrale Monomer (Ic) ausgewählt ist unter:

- (Meth)acrylamid;
- N-Vinylacetamid und N-Methyl-N-vinylacetamid;
- N-Vinylformamid und N-Methyl-N-vinylformamid;
- Maleinsäureanhydrid;
- Vinylamin;
- N-Vinylactamen, die eine cyclische Alkylgruppe mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen aufweisen;
- Vinylalkohol;
- wasserlöslichen Vinylmonomeren der folgenden Formel (III):



wobei in der Formel:

- R_{17} unter -H, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ oder $-\text{C}_3\text{H}_7$ ausgewählt ist;
- X_2 ausgewählt ist unter:
 - Alkoxygruppen vom Typ $-\text{OR}_{18}$, wobei R_{18} eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom; einer Hydroxygruppe; einer Carboxygruppe; einer Ethergruppe; einer primären Aminogruppe; einer sekundären Aminogruppe ($-\text{NHR}_{19}$) oder einer tertiären Aminogruppe ($-\text{NR}_{19}\text{R}_{20}$) substituiert ist; wobei die Gruppen R_{19} und R_{20} unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von $\text{R}_{18} + \text{R}_{19} + \text{R}_{20}$ 6 nicht übersteigt;
 - den Gruppen $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}_{21}$ und $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$, wobei R_{21} und R_{22} unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome von $\text{R}_{21} + \text{R}_{22}$ 6 nicht übersteigt, wobei die Gruppen R_{21} und R_{22} gegebenenfalls mit einem Halogenatom; einer Carboxygruppe; einer Hydroxygruppe; einer

Ethergruppe; einer primären Aminogruppe; einer sekundären Aminogruppe ($-\text{NHR}_{23}$), einer tertiären Aminogruppe ($-\text{NR}_{23}\text{R}_{24}$) substituiert sind, wobei die Gruppen R_{23} und R_{24} unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von $\text{R}_{21} + \text{R}_{22} + \text{R}_{23} + \text{R}_{24}$ 6 nicht übersteigt;
 – wobei die Substituenten R_{17} und X_2 so gewählt sind, dass die Monomere der Formel (III) wasserlöslich sind;
 – Gemischen dieser Monomere.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der ionische wasserlösliche Block A ein ionisches wasserlösliches Polymer ist.

7. Zusammensetzung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der ionische wasserlösliche Block A das Polyethylenimin ist.

8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der ionische wasserlösliche Block A ganz oder teilweise mit einer anorganischen oder organischen Base neutralisiert ist.

9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der hydrophobe Block B ausgehend von einem oder mehreren hydrophoben Monomeren (Id) erhalten wird, die ausgewählt sind unter:

- Styrol und seinen Derivaten;
- Vinylacetat;
- Vinylethern der Formel $\text{CH}_2=\text{CHOR}_{25}$, wobei R_{25} eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen ist,
- Acrylnitril;
- Vinylchlorid und Vinylidenchlorid;
- Caprolacton;
- Alkenen;
- ungesättigten Siliconmonomeren;
- Siliconderivaten;
- hydrophoben Vinylmonomeren der folgenden Formel (IV):



wobei in der Formel:

- R_{26} unter $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ oder $-\text{C}_3\text{H}_7$ ausgewählt ist;
- X_3 ausgewählt ist unter:
 - Alkoxygruppen vom Typ $-\text{OR}_{27}$, wobei R_{27} eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen ist, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom; einer Carboxylatgruppe; einer Sulfonatgruppe; einer Sulfatgruppe; einer Phosphatgruppe; einer Hydroxygruppe; einer Carbonsäuregruppe; einer Ethergruppe; einer primären Aminogruppe; einer sekundären Aminogruppe ($-\text{NHR}_{28}$); einer tertiären Aminogruppe ($-\text{NR}_{28}\text{R}_{29}$) oder einer quartären Ammoniumgruppe ($-\text{N}^+\text{R}_{28}\text{R}_{29}\text{R}_{30}$) substituiert ist, wobei die Gruppen R_{28} , R_{29} und R_{30} unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von $\text{R}_{27} + \text{R}_{28} + \text{R}_{29} + \text{R}_{30}$ 22 nicht übersteigt; oder R_{27} ist eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen;
 - den Gruppen $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}_{31}$ und $-\text{NR}_{31}\text{R}_{32}$, worin die Gruppen R_{31} und R_{32} unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome von R_{31} und R_{32} 22 nicht übersteigt, wobei die Gruppen R_{31} und R_{32} gegebenenfalls mit einem Halogenatom; einer Hydroxygruppe; einer Ethergruppe; einer Carboxylatgruppe; einer Sulfonatgruppe; einer Sulfatgruppe; einer Phosphatgruppe; einer Carboxygruppe; einer primären Aminogruppe; einer sekundären Aminogruppe ($-\text{NHR}_{28}$); einer tertiären Aminogruppe ($-\text{NR}_{28}\text{R}_{29}$) oder einer quartären Ammoniumgruppe ($-\text{N}^+\text{R}_{28}\text{R}_{29}\text{R}_{30}$) substituiert sind, worin R_{28} , R_{29} und R_{30} die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von $\text{R}_{31} + \text{R}_{32} + \text{R}_{28} + \text{R}_{29} + \text{R}_{30}$ 22 nicht übersteigt; oder R_{31} und R_{32} bedeuten unabhängig voneinander eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen;
 - wobei die Substituenten R_{26} und X_3 so sind, dass das Monomer der Formel (IV) hydrophob ist;
 - und Gemischen dieser Monomere.

10. Zusammensetzung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der hydrophobe Block B ferner ausgehend von einem oder mehreren ionischen oder neutralen wasserlöslichen Monomeren (Ie) erhalten wird, die unter den folgenden Monomeren oder deren Salzen ausgewählt sind:

- (Meth)acrylsäure;
- Styrolsulfonsäure;
- Vinylsulfonsäure und (Meth)allylsulfonsäure;
- Vinylphosphonsäure;
- Maleinsäureanhydrid;
- Maleinsäure;
- Itaconsäure;
- Crotonsäure;
- Dimethyldiallylammoniumchlorid;
- Methylvinylimidazoliumchlorid;
- (Meth)acrylamid;
- N-Vinylacetamid und N-Methyl-N-vinylacetamid;
- N-Vinylformamid und N-Methyl-N-vinylformamid;
- N-Vinylactamen, die eine cyclische Alkylgruppe mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen enthalten;
- Vinylalkohol;
- 2-Vinylpyridin und 4-Vinylpyridin;
- wasserlöslichen Vinylmonomeren der folgenden Formel (V):



wobei in der Formel:

- R_{33} unter $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ oder $-\text{C}_3\text{H}_7$ ausgewählt ist;
- X_4 ausgewählt ist unter:
 - Alkoxygruppen vom Typ $-\text{OR}_{34}$, worin R_{34} eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, die gegebenenfalls mit einem Halogenatom; einer Carboxylatgruppe; einer Carboxygruppe; einer Sulfonatgruppe; einer Sulfatgruppe; einer Phosphatgruppe; einer Hydroxygruppe; einer Ethergruppe; einer primären Aminogruppe; einer sekundären Aminogruppe ($-\text{NHR}_{35}$); einer tertiären Aminogruppe ($-\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$); oder einer quartären Ammoniumgruppe ($-\text{N}^+\text{R}_{35}\text{R}_{36}\text{R}_{37}$) substituiert ist, wobei die Gruppen R_{35} , R_{36} und R_{37} unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von $\text{R}_{34} + \text{R}_{35} + \text{R}_{36} + \text{R}_{37}$ 6 nicht übersteigt;
 - den Gruppen $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}_{38}$ und $-\text{NR}_{38}\text{R}_{39}$, wobei die Gruppen R_{38} und R_{39} unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind, mit der Maßgabe, dass die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome von $\text{R}_{38} + \text{R}_{39}$ 6 nicht übersteigt, wobei die Gruppe R_{38} und/oder R_{39} gegebenenfalls mit einem Halogenatom; mit einer Carboxylatgruppe; einer Carbonsäuregruppe; einer Sulfonatgruppe; einer Sulfatgruppe; einer Phosphatgruppe; einer Hydroxygruppe; einer Ethergruppe; einer primären Aminogruppe; einer sekundären Aminogruppe ($-\text{NHR}_{35}$); einer tertiären Aminogruppe ($-\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$) oder einer quartären Ammoniumgruppe ($-\text{N}^+\text{R}_{35}\text{R}_{36}\text{R}_{37}$) substituiert ist, wobei R_{35} , R_{36} und R_{37} die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von $\text{R}_{38} + \text{R}_{39} + \text{R}_{35} + \text{R}_{36} + \text{R}_{37}$ 6 nicht übersteigt;
- wobei die Substituenten R_{33} und X_4 so gewählt sind, dass das Monomer der Formel (V) wasserlöslich ist;
- und Gemischen dieser Monomere.

11. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Dreiblockpolymer eine Molmasse von 1 000 bis 500 000 g/mol besitzt.

12. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Dreiblockpolymer eine Molmasse von 2 000 bis 300 000 g/mol aufweist.

13. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des ionischen hydrophilen Blocks A in dem Copolymer über 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Blöcke A und B, beträgt.

14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, 7 bis 9 und 12 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der ionische Polymerblock A vollständig wasserlöslich und der Polymerblock B vollständig hydrophob ist.

15. Zusammensetzung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Dreiblockpolymer als Block A Natriumpolyacrylat und als Block B Polystyrol enthält.

16. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Mengenanteil des Polymers oder der Polymere im Bereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, liegt.

17. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie ferner mindestens ein wasserlösliches oder in Wasser dispergierbares neutrales Zweiblockpolymer A'-B enthält, worin A' einen neutralen wasserlöslichen Polymerblock und B einen hydrophoben Polymerblock nach einem der Ansprüche 9 und 10 bedeutet.

18. Zusammensetzung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Mengenanteil des ionischen Dreiblockpolymers B-A-B, bezogen auf die Gesamtmenge der Dreiblock- und Zweiblockpolymere, größer als 10 Gew.-% ist.

19. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Block A' aus einem oder mehreren wasserlöslichen Monomeren erhalten wird, die unter den folgenden Monomeren (If) ausgewählt sind:

- (Meth)acrylamid;
- N-Vinylacetamid und N-Methyl-N-vinylacetamid;
- N-Vinylformamid und N-Methyl-N-vinylformamid;
- N-Vinylactamen, die eine cyclische Alkylgruppe mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen enthalten;
- Vinylalkohol,
- Maleinsäureanhydrid;
- Vinylamin;
- wasserlöslichen Vinylmonomeren der folgenden Formel (VI):



wobei in der Formel:

- R_{40} unter -H, - CH_3 , - C_2H_5 oder - C_3H_7 ausgewählt ist;
- X_5 ausgewählt ist unter:
 - Alkoxygruppen vom Typ - OR_{41} , worin R_{41} eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, die gegebenenfalls substituiert ist mit einem Halogenatom; einer Carbonsäuregruppe; einer Hydroxygruppe; einer Ethergruppe; einer primären Aminogruppe; einer sekundären Aminogruppe (- NHR_{42}) oder einer tertiären Aminogruppe (- $\text{NR}_{42}\text{R}_{43}$), wobei die Gruppen R_{42} und R_{43} unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von $R_{41} + R_{42} + R_{43}$ 6 nicht übersteigt;
 - den Gruppen - NH_2 , - NHR_{44} und - $\text{NR}_{44}\text{R}_{45}$, worin R_{44} und R_{45} unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome von $R_{44} + R_{45}$ 6 nicht übersteigt, wobei die Gruppen R_{44} und R_{45} gegebenenfalls substituiert sind mit einem Halogenatom; einer Carboxygruppe; einer Hydroxygruppe; einer Ethergruppe; einer primären Aminogruppe; einer sekundären Aminogruppe (- NHR_{46}); oder einer tertiären Aminogruppe (- $\text{NR}_{46}\text{R}_{47}$), wobei die Gruppen R_{46} und R_{47} unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Summe der Kohlenstoffatome von $R_{44} + R_{45} + R_{46} + R_{47}$ 6 nicht übersteigt;
 - wobei die Substituenten R_{40} und X_5 so sind, dass das Monomer der Formel (VI) wasserlöslich ist;
 - und Gemischen dieser Monomere.

20. Zusammensetzung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der neutrale wasserlösliche Block A' ferner ausgehend von einem oder mehreren hydrophoben Monomeren (Ig) erhalten wird, die unter den folgenden Monomeren ausgewählt sind:

- Styrol und seinen Derivaten;
- Vinylacetat;
- Vinylethern der Formel $\text{CH}_2=\text{CHOR}_{48}$, worin R_{48} eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist;

- Acrylnitril;
- Caprolacton;
- Vinylchlorid und Vinylidenchlorid;
- ungesättigten Siliconmonomeren;
- hydrophoben Vinylmonomeren der folgenden Formel (VII):



wobei in der Formel:

- R_{49} unter $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ oder $-\text{C}_3\text{H}_7$ ausgewählt ist;
- X_6 ausgewählt ist unter:
 - Alkoxygruppen vom Typ $-\text{OR}_{50}$, worin R_{50} eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet;
 - den Gruppen $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}_{51}$ und $-\text{NR}_{51}\text{R}_{52}$, worin R_{51} und R_{52} unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome von R_{51} und R_{52} 6 nicht übersteigt;
 - wobei die Substituenten R_{49} und X_6 so gewählt sind, dass das Monomer der Formel (VII) hydrophob ist;
 - und Gemischen dieser Monomere.

21. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das neutrale Zweiblockpolymer eine Molmasse von 1 000 bis 500 000 g/mol aufweist.

22. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Mengenanteil des neutralen hydrophilen Blocks A' in dem Zweiblockpolymer A'-B über 50 % des Gesamtgewichts des Zweiblockpolymers beträgt.

23. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein physiologisch akzeptables Medium enthält.

24. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie ferner mindestens ein organisches Lösungsmittel enthält, das unter den hydrophilen organischen Lösungsmitteln, lipophilen organischen Lösungsmitteln, amphiphilen Lösungsmitteln oder deren Gemischen ausgewählt ist.

25. Zusammensetzung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Lösungsmittel unter den Monoalkoholen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Polyolen, Mono- und Dialkylisoboriden, Polyethylenglycolen, Ethylenglycolethern, Propylenglycolethern, Polyolethern, Polyolestern, Fettsäurealkylestern und deren Gemischen ausgewählt sind.

26. Zusammensetzung nach Anspruch 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die organischen Lösungsmittel 5 bis 50 % des Gesamtgewichts der Zusammensetzung ausmachen.

27. Zusammensetzung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Ölphase mindestens ein Öl enthält.

28. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie ferner mindestens einen Zusatzstoff enthält, der unter Gelbildnern und/oder Verdickungsmitteln; Polymeren; schaumbildenden grenzflächenaktiven Stoffen; Hydratisierungsmitteln; Emollientien; hydrophilen oder lipophilen Wirkstoffen; Radikalfängern für freie Radikale; Maskierungsmitteln; Antioxidantien; Konservierungsmitteln; Alkalisierungsmitteln oder Ansäuerungsmitteln; Farfums; Pigmenten; Füllstoffen; Filmbildnern; Farbmitteln; und deren Gemischen ausgewählt ist.

29. Zusammensetzung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Wirkstoff unter den Proteinhydrolysaten; entzündungshemmenden Wirkstoffen; Polyolen; Zuckerderivaten; natürlichen Extrakten; Procyanidin-Oligomeren; Vitaminen; Ha.nstoff; Coffein; depigmentierenden Wirkstoffen; Salicylsäure und ihren Derivaten; α -Hydroxysäuren; Retinoiden; Sonnenschutzfiltern; Hydrocortison; Melatonin; Algenextrakten, Pilzextrakten, Pflanzenextrakten, Hefeextrakten, Bakterienextrakten; Enzymen; DHEA und seinen Derivaten und Metaboliten; antibakteriellen Wirkstoffen; Mattierungsmitteln; straffenden Wirkstoffen; und deren

Gemischen ausgewählt ist.

30. Zusammensetzung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Wirkstoff unter Vitamin A, Vitamin C, Vitamin E, Vitamin B5, Vitamin B3, deren Ester und deren Gemischen ausgewählt ist.

31. Zusammensetzung nach Anspruch 29 oder 30, dadurch gekennzeichnet, dass der Wirkstoff unter Triclosan, Triclocarban, Salicylsäure und deren Gemischen ausgewählt ist.

32. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 29 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass der Wirkstoff ein Sonnenschutzfilter ist, das unter den organischen Filtern, physikalischen Filtern und deren Gemischen ausgewählt ist.

33. Zusammensetzung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass organische Filter unter den p-Aminobenzoesäurederivaten; Salicylsäurederivaten; Dibenzoylmethanderivaten; Zimtsäurederivaten; β,β -Diphenylacrylatderivaten; Benzophenonderivaten; Benzylidencampherderivaten; Phenylbenzimidazolderivaten; Triazinderivaten; Benzotriazolderivaten; Anthranilsäurederivaten; Imidazolinen; Benzalmalonatderivaten; und deren Gemischen ausgewählt ist.

34. Zusammensetzung nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass das physikalische Filter unter den Oxiden von Titan, den Oxiden von Zink und deren Gemischen ausgewählt ist.

35. Zusammensetzung nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass der schaumbildende grenzflächenaktive Stoff unter den nichtionischen, anionischen, amphoteren und zwitterionischen grenzflächenaktiven Stoffen und deren Gemischen ausgewählt ist.

36. Zusammensetzung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der schaumbildende grenzflächenaktive Stoff unter den Alkylpolyglucosiden; Maltoseestern; mehrfach mit Glycerin veresterten Fettalkoholen; Glucaminderivaten; Carboxylaten; Aminosäurederivaten; Alkylsulfaten; Alkylethersulfaten; Sulfonaten; Isethionaten und Acylisethionaten; Tauraten; Sulfosuccinaten; Alkylsulfoacetaten; Phosphaten und Alkylphosphaten; Polypeptiden; anionischen Alkylpolyglucosidderivaten; Seifen von Fettsäuren; Betainen; N-Alkylamidobetainen; Glycinderivaten; Sultainen; Alkylpolyaminocarboxylaten; Alkylamphoacetaten; und deren Gemischen ausgewählt ist.

37. Kosmetische und/oder dermatologische Zusammensetzung in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion, die eine in einer wässrigen Phase dispergierte Ölphase aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0 bis etwa 1 Gew.-% emulgierenden grenzflächenaktiven aktiven Stoff, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthält, und dadurch, dass sie einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 26 und 28 bis 36 entspricht.

38. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Produkt zur Pflege, zur Behandlung, zum Schutz, zur Reinigung, zum Abschminken und/oder zum Schminken von Keratinsubstanzen handelt.

39. Zusammensetzung nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Keratinsubstanz die Haut ist.

40. Kosmetische Verwendung einer kosmetischen Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 37 als Produkt zur Pflege der Haut, der Haare, der Kopfhaut, der Wimpern, der Augenbrauen, der Nägel oder der Schleimhäute.

41. Verwendung einer kosmetischen Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 37 als Produkt zum Schminken.

42. Verwendung einer kosmetischen Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 37 als Produkt zum Sonnenschutz.

43. Verwendung einer kosmetischen Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 37 als Produkt für die Haarbehandlung, das ausgespült wird oder im Haar verbleibt.

44. Verwendung einer kosmetischen Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 37 als Produkt zur Reinigung und/oder zum Abschminken der Haut und/oder der Augen.

45. Verfahren zur kosmetischen Behandlung einer Keratinsubstanz, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Keratinsubstanz eine kosmetische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 37 aufgetragen wird.

46. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Keratinsubstanz die Haut ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen